ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 13 OCTOBRE 1941.

PRÉSIDENCE DE M. Hyacinthe VINCENT.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la dualité dans l'espace hilbertien et sur le domaine des valeurs des opérateurs bornés de 4e classe.* Note [1] de M. **Gaston Julia.**

J'ai indiqué [2] le rôle du système de vecteurs Z_k, $(k=1, 2, \ldots, \infty)$, dualistique du système de vecteurs $A_i = Ae_i$, lorsque A est un opérateur borné de 1re, 2e ou 3e classe, dans l'espace hilbertien H, dont (e_i) est un système orthonormal complet. On va étudier le cas où A est de 4e classe.

Pour abréger, on supposera que A est du type *a*, le plus simple : *ni* A *ni* A^* *n'ont de zéro en dehors de l'origine*. Comme je l'ai montré [3], tout autre opérateur de 4e classe est le produit d'un opérateur du type *a* par un ou deux opérateurs canoniques, unitaires ou semi-unitaires, en sorte que le cas général se traite à partir du type *a* par des modifications convenables. Pour le type *a*, les domaines de valeurs Δ_A et Δ_{A^*} de A et A^* sont partout denses dans H, mais non fermés; les variétés fermées $[\Delta_A]$ et $[\Delta_{A^*}]$ sont identiques à H.

1. *Existence des* Z_k. — Les Z_k sont définis par $(A_i, Z_k) = \delta_{ik}$, ou par $A^*Z_k = e_k$. Donc Z_k n'existe que si Δ_{A^*} contient e_k. Or, Δ_{A^*} ne dépend pas du système (e_k). Pour l'existence des Z_k, il faut donc supposer (et cela

---

(1) Séance du 6 octobre 1941.

(2) *Comptes rendus*, 213, 1941, pp. 297-300.

(3) *Comptes rendus*, 213, 1941, pp. 5-8.

suffit) que le système (e_k) appartient à Δ_{A^*}. On sait qu'on peut toujours choisir les (e_k) pour qu'il en soit ainsi.

Mais, si les axes (e_i) sont donnés à priori, comment reconnaître que la condition est satisfaite?

Pour résoudre les équations $(\mathrm{A}_i, \mathrm{Z}_k) = \delta_{ik}$, $(i = 1, 2, \ldots, \infty)$, définissant Z_k, on rapporte les A_i au système orthonormal complet (ε_i) d'Erhard Schmidt $\mathrm{A}_i = \bar{\alpha}_{i1}\varepsilon_1 + \ldots + \bar{\alpha}_{ii}\varepsilon_i$, $(i = 1, 2, \ldots \infty)$; les α_{ii} sont $\neq 0$ car les A_i sont indépendants. En sorte que si $\mathrm{Z}_k = \Sigma_p z_{pk}\varepsilon_p$ [1], on aura $\alpha_{i1}z_{1k} + \alpha_{i2}z_{2k} + \ldots + \alpha_{ii}z_{ik} = \delta_{ik}$ $(i = 1, 2, \ldots, \infty)$. Le système définissant les z_{pk}, $(p = 1, 2, \ldots, \infty)$, est récurrent, facile à résoudre. On notera que $z_{pk} = 0$ pour $p < k$, et $z_{kk} \neq 0$ car $\alpha_{kk}z_{kk} = 1$. La solution est unique et fournit un vecteur Z_k (nécessaire et suffisant) *si la série* $\Sigma_p |z_{pk}|^2$ *converge*. On reconnaît aussitôt que la matrice $\mathfrak{Z}$, dont la $k^{\text{ième}}$ colonne est formée des coordonnées précédentes de Z_k, est récurrente et inverse à droite de la matrice $\mathfrak{A}^* = \|\alpha_{ik}\|$ du système précédent, qui est aussi récurrente ($\alpha_{ik} = 0$ si $i < k$). On a $\mathfrak{A}^*\mathfrak{Z} = 1$. Par conséquent le système (Z_k) existe, unique, et il est fourni (dans le système ε_i) par les colonnes de la matrice $\mathfrak{Z}$, inverse à droite de $\mathfrak{A}^*$, *si et seulement si ces colonnes sont quarrables*, c'est-à-dire représentent des vecteurs de H. On a $\mathrm{Z}_k = (\mathfrak{A}^*)^{-1}\varepsilon_k$. On remarquera que les *matrices réduites d'ordre* p, $\mathfrak{A}^*_p$ et $\mathfrak{Z}_p$, de $\mathfrak{A}^*$ et $\mathfrak{Z}$ sont elles-mêmes inverses : $\mathfrak{A}^*_p\mathfrak{Z}_p = 1$, $\mathfrak{Z}_p\mathfrak{A}^*_p = 1$, en sorte que les *vecteurs réduits* $\mathcal{E}_p\mathrm{Z}_k$ $(k = 1, 2, \ldots, p)$ ne dépendent que des vecteurs $\mathrm{A}_1, \ldots, \mathrm{A}_p$, qui sont identiques à leurs réduits d'ordre p dans le système (ε_i). On a aussi la relation $\mathfrak{Z}\mathfrak{A}^* = 1$ entre matrices $\mathfrak{A}^*$ et $\mathfrak{Z}$. On démontrera aisément que les Z_k sont indépendants.

2. La matrice $\mathfrak{A}^*$ n'est autre que la matrice, dans le système (ε_i), de l'opérateur adjoint à l'opérateur $\mathfrak{A}$ de quatrième classe défini dans tout H par $\mathrm{A}_i = \mathfrak{A}\varepsilon_i$. Le domaine $\Delta_{\mathfrak{A}^*}$ se caractérise aisément, dans le système (ε_i), en résolvant en X l'équation $\mathfrak{A}^*\mathrm{X} = \mathrm{Y}$, ou $y_i = \alpha_{i1}x_1 + \ldots + \alpha_{ii}x_i$ $(i = 1, 2, \ldots, \infty)$. On en tire $x_i = z_{i1}y_1 + \ldots + z_{ii}y_i$ $(i = 1, 2, \ldots, \infty)$, exprimant $\mathrm{X} = \mathfrak{Z}\mathrm{Y}$. X n'est un vecteur que si la série $\sum_i |z_{i1}y_1 + \ldots + z_{ii}y_i|^2$ converge. Or, considérant les vecteurs $\mathfrak{B}_k = \bar{z}_{k1}\varepsilon_1 + \ldots + \bar{z}_{kk}\varepsilon_k$ $(k = 1, 2, \ldots, \infty)$, la série précédente s'écrit $\Sigma_k |(\mathfrak{B}_k, \mathrm{Y})|^2$. Donc Y *appartient à* $\Delta_{\mathfrak{A}^*}$ *si, et seulement si*, $\Sigma|(\mathfrak{B}_k, \mathrm{Y})|^2$ *converge. Ceci caractérise* $\Delta_{\mathfrak{A}^*}$.

---

[1] Dans le cas général, cette recherche est celle de Z_k *dans la variété* $\mathrm{V} = [\mathrm{A}_1, \mathrm{A}_2, \ldots]$; la solution, lorsqu'elle existe, est unique.

La relation des $\mathcal{B}_k$ avec les colonnes de $\mathcal{A}^*$ est claire. Elle résulte de $\mathfrak{Z}\mathcal{A}^* = 1$. Les $\mathcal{B}_k$ sont les dualistiques des vecteurs $\mathcal{A}^*\varepsilon_i$ fournis par les colonnes de $\mathcal{A}^*$, $(\mathcal{A}^*\varepsilon_i, \mathcal{B}_k) = \delta_{ik}$. On a $\mathcal{A}\mathcal{B}_k = \varepsilon_k$, ou $\mathcal{B}_k = \mathcal{A}^{-1}\varepsilon_k$.

Si l'on considère maintenant l'opérateur $\mathfrak{A} = \mathcal{A}^*$, défini dans le système (ε_i) par la matrice récurrente $\mathcal{A}^*$, le domaine $\Delta_{\mathfrak{A}} = \Delta_{\mathcal{A}^*}$ sera caractérisé par la convergence de la série $\Sigma|(\mathcal{B}_k, Y)|^2$ où les $\mathcal{B}_k$ sont les dualistiques des $\mathfrak{A}_i = \mathfrak{A}\varepsilon_i$. En résumé, *pour tout opérateur* $\mathfrak{A}$ *de quatrième classe, du type a, défini dans un système* (ε_i) *par une matrice récurrente* $\mathfrak{A}$, *les dualistiques* $\mathcal{B}_k$ *des* $\mathfrak{A}_i = \mathfrak{A}\varepsilon_i$ *existent toujours, ce sont les lignes (finies) de la matrice inverse de* $\mathfrak{A}$, *et le domaine* $\Delta_{\mathfrak{A}}$ *est caractérisé par la convergence de* $\Sigma_k|(\mathcal{B}_k, Y)|^2$ *ou de* $\Sigma_k|[(\mathfrak{A}^*)^{-1}\varepsilon_k, Y]|^2$.

3. Cette intéressante propriété de $\Delta_{\mathfrak{A}}$ peut-elle être étendue aux systèmes (e_i) par rapport auxquels la matrice d'un opérateur n'est pas récurrente?

Tout opérateur borné de 4e classe s'écrit $y_n = (A_n^*, X)$ $(n = 1, 2, \ldots, \infty)$, pour définir $Y = \Sigma y_n e_n = AX$ correspondant à $X = \Sigma x_n e_n$. Si l'on introduit le système orthonormal (ε_n) de Schmidt,

$$A_n^* = \overline{\alpha}_{n1}\varepsilon_1 + \ldots + \overline{\alpha}_{nn}\varepsilon_n \quad \text{et} \quad X = \Sigma \xi_n \varepsilon_n,$$

on aura des équations récurrentes

$$y_n = \alpha_{n1}\xi_1 + \ldots + \alpha_{nn}\xi_n \quad (n = 1, 2, \ldots, \infty;\ \alpha_{ik} = 0 \text{ pour } i < k).$$

Les α_{nn} sont $\neq 0$, les A_n^* étant indépendants, car A^* n'a pas de zéro autre que l'origine. En considérant la matrice récurrente $\beta = \|\beta_{ik}\|$, inverse de $\alpha = \|\alpha_{ik}\|$, $\alpha\beta = \beta\alpha = 1$, il vient : $\xi_n = \beta_{n1}y_1 + \ldots + \beta_{nn}y_n$, en sorte que les $\mathcal{Y}$ appartenant à Δ_A sont caractérisés par la convergence de la série $\Sigma|\beta_{n1}y_1 + \ldots + \beta_{nn}y_n|^2$. En introduisant les vecteurs

$$B_k = \overline{\beta}_{k1}e_1 + \ldots + \overline{\beta}_{kk}e_k \quad (\beta_{kp} = 0 \text{ pour } p > k),$$

on voit que Δ_A *est caractérisé par la convergence de* $\Sigma|(B_k, Y)|^2$. Or les relations $\Sigma_p \beta_{kp}\alpha_{pi} = \delta_{ik}$ exprimant $\beta\alpha = 1$ montrent que les B_k sont le système dualistique du système des vecteurs $C_i = \Sigma_p \alpha_{pi} e_p$; $(C_i, B_k) = \delta_{ik}$. On reconnaît aussitôt que $C_i = A\varepsilon_i$. Par $(A\varepsilon_i, B_k) = \delta_{ik}$, on définit donc un système servant à caractériser Δ_A.

La liaison du système des $A\varepsilon_i$ avec celui des $A_i = Ae_i$ entraîne une liaison du système B_k avec le système Z_k défini par $(A_i, Z_k) = \delta_{ik}$. On a $e_i = \Sigma_p v_{ip}\varepsilon_p$, $\|v_{ik}\|$ étant unitaire. Donc $Ae_i = \Sigma_p v_{ip} A\varepsilon_p$ et

$$(Ae_i, B_k) = \Sigma_p \overline{v}_{ip}(A\varepsilon_p, B_k) = \overline{v}_{ik}.$$

D'où $(Z_i, A_k) = \delta_{ik}$ et $(B_i, A_k) = u_{ik}$, $U = \| u_{ik} \|$ étant unitaire. Les opérateurs non bornés Z^* et B^*, définis dans le système (e_i) par $z_i = (Z_i, X)$ et $b_i = (B_i, X)$, sont donc tels que $Z^* A = 1$ et $B^* A = U$. Pour tout X de H on a $Z^* A X = X$ et $B^* A X = U X$ et on le vérifie aussitôt par $AX = \Sigma x_k A_k$ si $X = \Sigma x_k e_k$. Donc : 1° Δ_{Z^*} et Δ_{B^*} sont $= H$; 2° les domaines d'existence D_{Z^*} et D_{B^*} contiennent Δ_A ; 3° l'inverse A^{-1} de A étant défini dans Δ_A, on aura *dans* Δ_A, $Z^* = A^{-1}$, $B^* = UA^{-1}$; donc $B^* = UZ^*$ et $Z^* = U^{-1} B^*$. Cela s'exprime par les relations, *valables pour tout* Y de Δ_A, $(B_i, Y) = \Sigma_k u_{ik} (Z_k, Y)$, $(Z_i, Y) = \Sigma_k \overline{u}_{ki} (B_k, Y)$, $(i = 1, 2, \ldots, \infty)$, qu'on peut vérifier directement à partir de $Y = AX = \Sigma x_k A_k$.

L'opérateur Z^* existe dans D_{Z^*} caractérisé par la convergence de $\Sigma |(Z_k, Y)|^2$. L'opérateur B^* n'existe pas en dehors de Δ_A, son domaine D_{B^*} étant caractérisé, comme Δ_A, par la convergence de $\Sigma |(B_k, Y)|^2$. D_{Z^*} contient Δ_A. Mais, la relation $B^* = UZ^*$ *n'étant prouvée que dans* Δ_A, on n'en peut conclure que Z^* n'existe pas en dehors de Δ_A, c'est-à-dire que $D_{Z^*} = \Delta_A$; et l'on ne peut, sans considérations supplémentaires, affirmer que Δ_A est caractérisé par la convergence de $\Sigma |(Z_k, Y)|^2$. On notera cependant que, dans Δ_A, on a $\Sigma |(B_k, Y)|^2 = \Sigma |(Z_k, Y)|^2$, ce qui laisse supposer que Δ_A est peut-être caractérisé par la convergence de $\Sigma |(Z_k, Y)|^2$.

4. Examinons la convergence de la série $\Sigma_k (Z_k, Y) A_k$, introduite précédemment ([2]) : 1° Si Y appartient à Δ_A, $Y = AX = \Sigma_k x_k A_k$, fortement convergente, on aura évidemment $\Sigma (Z_k, Y) A_k = \Sigma_k x_k A_k = Y$. *Tout* Y *de* Δ_A *se représente donc par la série fortement convergente* $Y = \Sigma (Z_k, Y) A_k$.

2° Dans l'hypothèse, non exclue précédemment, où D_{Z^*} serait $> \Delta_A$, la série $\Sigma (Z_k, Y) A_k$ convergerait fortement pour tout Y, non de Δ_A, mais tel que $\Sigma |(Z_k, Y)|^2$ converge. La somme $\zeta = \zeta(Y)$ serait un vecteur de Δ_A tel que $(Z_i, \zeta) = (Z_i, Y)$, donc $(Z_i, \zeta - Y) = 0$ pour $i = 1, 2, \ldots \infty$. Donc $\zeta - Y$ serait orthogonal à tous les Z_i. On voit aussitôt qu'un vecteur orthogonal à tous les Z_i ne peut appartenir à Δ_A.

5. On peut donc conclure :

a. Si *dans la variété fermée* $V = [A_1, A_2, \ldots]$, définie par les $A_i = A e_i$, A de quatrième classe, il existe un système dualistique Z_k tel que $(A_i, Z_k) = \delta_{ik}$, (et l'on a donné, lorsque $V = H$, la condition nécessaire et suffisante qui s'étend à $V < H$), ce système est *unique*.

b. On a, pour tout Y de Δ_A ([5]), $Y = \Sigma (Z_k, Y) A_k$. Si, dans V, *il n'existe*

([5]) Dans le cas où $V = [\Delta_A] < H$ (A de quatrième classe non type *a*), la série $\Sigma (Z_k, Y) A_k$ converge fortement vers $P_V Y$ lorsque la projection $P_V Y$ de Y sur $V = [\Delta_A]$ appartient à Δ_A.

aucun vecteur orthogonal à tous les Z_i, le domaine Δ_A se caractérise par la convergence de la série $\Sigma|(Z_k, Y)|^2$.

c. Si, dans V, il existe un vecteur orthogonal à tous les Z_i, le domaine D_Z caractérisé par la convergence de $\Sigma|(Z_k, Y)|^2$ contient Δ_A et le déborde.

L'alternative est donc ramenée à celle de savoir si la variété fermée $[Z_1, Z_2, \ldots]$, qui appartient à $[A_1, A_2, \ldots]$, est *intérieure ou identique à cette dernière*.

Les Z_i dualistiques des A_i possèdent d'autres propriétés qu'on fera connaître ailleurs.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Commentaires sur la théorie des ondes planes*. Note de M. **Dimitri Riabouchinsky**.

Depuis les recherches de Riemann sur les ondes planes d'amplitude finie impliquant l'apparition d'ondes de choc et les recherches de Rankine et Hugoniot sur ces dernières, on a toujours étudié la résistance que l'air oppose au mouvement d'un projectile en se basant sur les recherches susdites.

J'ai développé [1] une théorie de la résistance aux vitesses supersoniques en admettant que les filets fluides du mouvement relatif subissent dans la zone de compression au devant de l'ogive d'un projectile une *contraction* analogue à celle dont il faut tenir compte dans le phénomène inverse de la détente dans une tuyère convergente-divergente. Cette contraction au devant du projectile se produisant d'une façon plus brusque que dans la tuyère, et sans paroi interposée, des échanges de chaleur par conductibilité et rayonnement peuvent prendre place en déterminant une augmentation d'entropie, mais cette augmentation sera, en général, moins considérable que ne l'exige la théorie de l'onde de choc de Rankine et d'Hugoniot. La courbe théorique de la variation des coefficients de résistance en fonction du rapport v/c que j'ai obtenue, s'accorde assez bien avec celles que donne l'expérience pour les projectiles effilés à l'avant.

---

(1) *Sur la résistance de l'air* (en russe), Moscou, 1916. Ce Mémoire a été présenté à l'Académie des Sciences par M. Paul Appell (*Comptes rendus*, 164, 1917, p. 163); *Bulletin de l'Institut Aérodynamique de Koutchino*, vi, Paris 1920, p. 39.

L'analogie hydraulique des mouvement rectilignes d'un fluide compressible a conduit H. Lamb ([2]) à adapter la théorie de Riemann au problème des ondes longues dans un canal. Il a retrouvé la déformation obligatoire des ondes et l'apparition des ondes de choc. Ce résultat est cependant contredit par l'expérience : l'onde solitaire se propage avec une vitesse uniforme et sans modifier sensiblement de forme. La solution approchée du problème de l'onde solitaire, obtenue d'abord par J. Boussinesq, ensuite, sous la forme

$$a(\varphi + i\psi) = x + iy + \alpha \operatorname{tgh}(x + iy), \qquad i^2 = -1,$$

par J. McCowan, et que j'ai ramenée ([3]) à la forme paramétrique $x + iy = a(\varphi + i\psi) - \alpha \operatorname{tgh} a(\varphi + i\psi)$, conduit à des résultats conformes à l'expérience.

J'ai proposé ([3]) le problème suivant : étudier le mouvement d'une onde dans un tuyau cylindrique *sans faire l'hypothèse que le mouvement du fluide est à une dimension* et voir si l'on ne pourrait pas obtenir ainsi une onde indéformable, analogue à l'onde solitaire d'un liquide pesant. La théorie des mouvements supersoniques presque rectilignes, que j'ai développé, m'a permis de démontrer ([4]) que de pareilles ondes peuvent effectivement se propager dans les gaz.

Les solutions du problème de l'onde solitaire dans un liquide et de celui de l'onde invariable dans un gaz, mentionnées ci-dessus, ne sont rigoureuses qu'autant que le paramètre α est quasi infiniment petit. Mais, les équations déterminant un mouvement, judicieusement choisi, *tangent* au mouvement réel considéré, supportent, en général, une extrapolation assez forte en conservant les traits essentiels du mouvement réel dans des conditions plus larges. Cette remarque trouve de nombreuses confirmations en mécanique des fluides.

La recherche d'une explication de la profonde divergence entre les résultats obtenus par Riemann et Lamb et ceux que donnent les théories mentionnées plus haut, confirmées par l'expérience, fait l'objet principal de la présente Note.

1. Prenons les équations des mouvements bidimensionnels d'un fluide

---

([2]) *Hydrodynamics*, édition allemande, Berlin, 1907, p. 323.

([3]) *Bulletin Technique du Ministère de l'Air*, 67, 1930, p. 10 et 55.

([4]) *Comptes rendus*, 207, 1938, p. 696.

sous la forme

$$(1)\quad \frac{\partial P}{\partial x}=-\frac{du}{dt},\quad \frac{\partial P}{\partial y}=-\varepsilon\frac{dv}{dt},\quad \frac{\partial \rho u}{\partial x}+\frac{\partial \rho}{\partial t}=-\frac{\partial \rho v}{\partial y},\quad \frac{d}{dt}\frac{\zeta}{\rho}=0,\quad \zeta=\frac{\partial u}{\partial y}-\varepsilon\frac{\partial v}{\partial x}.$$

Dans le problème de Lamb il faut poser $P=p/\rho+gy$, $\rho=\text{const.}$, et, dans le problème de Riemann, $P=\int dp/\rho$. L'hydrodynamique classique correspond, évidemment, à la valeur unité du paramètre ε. Si $\varepsilon\neq 1$, on obtient ([5]) des hydrodynamiques non eulériennes ou non lagrangiennes.

Lamb admet que l'accélération verticale est suffisamment petite pour être négligée et que la composante u de la vitesse n'est fonction que de x et t. On peut satisfaire aux simplifications admises par Lamb et aux équations (1) en posant

$$\varepsilon=0,\qquad z=0,\qquad u=\frac{\partial\varphi}{\partial x}=\frac{\partial\psi}{\partial y}=f'(x),\qquad v=-\frac{\partial\psi}{\partial x}=-yf''(x)$$

et par conséquent

$$(2)\qquad \varphi+k\psi=f(x+ky)\qquad (k^2=0).$$

La solution obtenue par Lamb peut être considérée comme rigoureuse, mais seulement dans l'hydrodynamique non lagrangienne définie par l'équation (2). Les ondes de choc sous la forme de droites verticales sont des singularités caractéristiques de l'équation (2).

Pour passer au problème de Riemann, on peut poser dans les équations (1) $\varepsilon=0$, $\zeta=0$ et passer ensuite à la limite pour $v\to 0$. La solution de Riemann apparaît alors comme une solution singulière des équations eulériennes, car, pour $v=$ infiniment petit, elle peut cesser de satisfaire à ces équations.

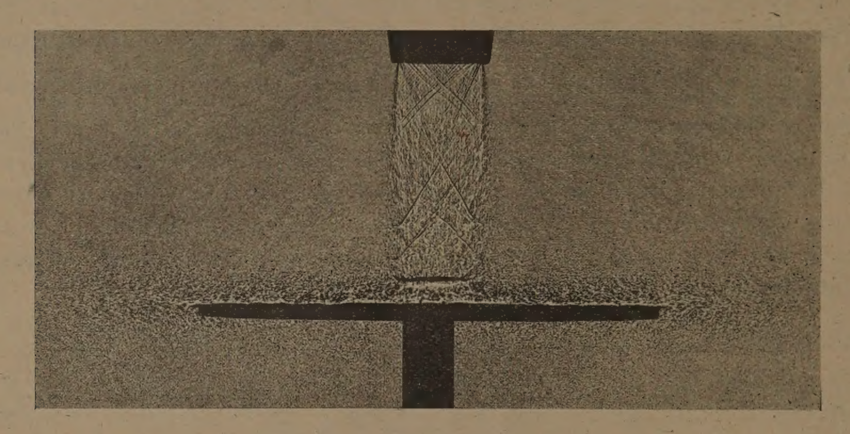
2. Pour soumettre les remarques faites au début de cette Note sur la contraction d'un jet gazeux frappant un obstacle, j'ai effectué une expérience dont j'ai déjà eu l'occasion de parler ([6]), mais sans la réaliser. Un jet gazeux émis par une tuyère convergente-divergente de section circulaire (diamètre d'étranglement $16^{mm},6$, diamètre de sortie $18^{mm},6$) frappe un disque de 10^{cm} de diamètre placé orthogonalement à l'axe du jet. L'ombre du jet, éclairée latéralement par une étincelle, est enregistrée sur

---

([5]) *Congresso Internazionale dei Matematici*, Bologna, 6, 1928, p. 175.

([6]) *The Royal Aeronautical Society Aeronautical Reprints*, 77, Londres, 1935, p. 97.

une plaque sensible. Les dispositifs et procédés employés ont été décrits précédemment ([7]). L'une des photographies obtenues est donnée dans la figure ci-dessous.



Notons sur cette figure les ondes superficielles accidentelles, qui mettent bien en évidence les cônes de discontinuité de densité, du premier ou du second ordre, dans le jet. Notons aussi les *traces* d'ondes sonores de grande intensité dans l'entourage du disque pouvant déterminer une augmentation de la pression exercée sur ce dernier. La présence de l'obstacle n'influe pas sensiblement sur le mouvement à l'amont de l'étranglement du jet. Cet étranglement apparaît nettement sur la figure.

J'adresse, en terminant, mes remercîments à M. A. Seguin et M. S. Vladimirsky pour le concours qu'ils ont bien voulu me prêter dans les prises des photographies et la préparation des expériences.

MM. **Auguste Chevalier** et **Alexandre Bigot** font hommage à l'Académie d'une biographie de *Louis Corbière*, avec un *portrait*.

M. **Jules Richard** fait hommage à l'Académie des *Résultats des campagnes scientifiques accomplies sur son yacht, par* Albert Ier, *prince souverain de Monaco, publiés sous sa direction avec le concours de* M. Jules Richard. Fascicule CIII. *Recueil de travaux relatifs aux campagnes du Prince* Albert Ier

([7]) *Comptes rendus*, **213**, 1941, p. 425.

DE MONACO (*Protistologie, Zoologie, Physiologie, Bactériologie, Algologie, Pathologie*) *par* DIVERS AUTEURS. Fascicule CIV. *Hydropolypes provenant des Croisières du Prince* ALBERT I[er] *de Monaco*, par EUGÈNE LELOUP.

CORRESPONDANCE.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° † L. JOLEAUD. *Atlas de Paléobiogéographie*. 99 planches, 1 portrait (présenté par M. Auguste Chevalier).

2° *Contribution à l'étude de la répartition actuelle et passée des organismes dans la zone néritique* par R. ABRARD, M. ANDRÉ, L. BERLAND, A. BIGOT, P.-A. BUROLLET, AD. DAVY DE VIRVILLE, C. DECHASEAUX, L. FAGÉ, J. FELDMANN, P.-H. FISCHER, E. FISCHER-PIETTE, M. FONTAINE, L. GERMAIN, R. LEGENDRE, M[me] P. LEMOINE, H. PRAT, H.-G. SCHENCK et A.-M. KEEN, L.-G. SEURAT, J. TIMON-DAVID (présenté par M. Auguste Chevalier).

3° *Hémorragie-choc-asphyxie*, par LÉON BINET (présenté par M. H. Vincent).

AÉRODYNAMIQUE. — *Sur la similitude aérodynamique dans les moteurs et les compresseurs*. Note de M. **RAYMOND JAMIN**, présentée par M. Albert Caquot.

On peut considérer un ventilateur ou un compresseur centrifuge ou hélicoïdal comme une tubulure de forme donnée, contenant un organe en rotation et parcourue par un gaz. Si la viscosité est négligeable, la conservation de la similitude aérodynamique maintient constants les rapports $P_1 : P_2 = \psi$ des pressions en deux points donnés [1]. Mais alors la distribution du mouvement relatif autour de l'organe mobile est conservée, et il suffit de raisonnements simples pour montrer que le rapport $\omega : \sqrt{T_0}$ est lui aussi une constante (ω, vitesse angulaire; T_0, température absolue au repos en amont). On retrouve donc une expression déjà donnée par Capon et Brooke (*Review and Memorial*, n° 1336, juin 1930). Dans un circuit gazeux comportant un tel appareil la similitude aérodynamique peut être caractérisée par la constance de ψ ou de $\omega : \sqrt{T_0}$, l'une des conditions entraînant l'autre, les vitesses locales et les débits en

masse satisfaisant à des équations précédemment fournies [1]. Mais ces propriétés s'étendent à toutes *souffleries*, même à celles qui comportent un déplaceur d'air volumétrique, rotatif ou à pistons, car la démonstration donnée ci-après pour les moteurs se généralise aisément.

Le fonctionnement des *souffleries* de tous systèmes peut donc être représenté par des courbes expérimentales en fonction de ψ ou de $\omega : \sqrt{T_0}$, et l'on peut ainsi localiser les singularités ou les régimes avantageux. On voit l'intérêt de régulateurs thermiques de vitesse pour maintenir les régimes homologues. On voit aussi que les tubulures des appareils aspirant des gaz très froids doivent être particulièrement étudiées. On s'explique les anomalies constatées parfois quand on fait le vide dans un réservoir, la conservation de la similitude exigeant que la vitesse de rotation des pompes à vide décroisse comme la racine d'ordre $2\gamma : (\gamma - 1)$ de la pression intérieure (γ, rapport des chaleurs spécifiques). Pour l'air, la vitesse doit décroître comme la racine septième de la pression.

Considérons maintenant la phase d'admission d'un moteur à explosions à quatre temps, non suralimenté. Quand le vilebrequin tourne de $d\alpha$, le volume intérieur $v = f(\alpha)$ du cylindre varie de $dv = f'(\alpha)\,d\alpha$. La constance des chaleurs spécifiques permet de supposer, sans changer les résultats, que les gaz initiaux et ceux qui entrent ne se mélangent pas avant la fin du temps élémentaire considéré. Les premiers ont alors une variation $d_1 v$ de volume (adiabatique), tandis que les seconds viennent occuper isothermiquement l'espace $d_2 v$. On a pour les premiers

$$dp : p = -\gamma\, d_1 v : v,$$

en appelant p la pression intérieure et γ le rapport des chaleurs spécifiques. Pour les seconds, on écrit $p\,d_2 v = \mathrm{RT}_0\, dm$, en appelant R la constante de l'air gaz parfait, T_0 la température absolue extérieure, dm la masse élémentaire admise. On tient compte de $d_1 v = f'(\alpha)\,d\alpha - d_2 v$. On admet que les lois des régimes permanents sont applicables, et par conséquent que $dm = k\varphi(\alpha,\, p/p_0)\, p_0/\sqrt{T_0}\;\, d\alpha/\omega$, en appelant k une constante, p_0 la pression extérieure, ω la vitesse angulaire. La fonction φ peut être déterminée expérimentalement pour chaque valeur de $p : p_0$ et de la levée de soupape (donc de α). On obtient finalement

$$\frac{dp}{p} = -\frac{\gamma\, d\alpha}{f(\alpha)}\left[f'(\alpha) - k\mathrm{R}\varphi\left(\alpha, \frac{p}{p_0}\right)\frac{p_0}{p}\frac{\sqrt{T_0}}{\omega}\right].$$

---

[1] *Comptes rendus*, **213**, 1941, p. 301.

Si donc on considère des régimes définis par la constance de $\omega : \sqrt{T_0}$, cette équation montre que les $p : p_0$ seront conservés, pour chaque valeur de α, à condition qu'il existe une position déterminée α_1 pour laquelle $p : p_0$ reprenne toujours la même valeur déterminée ψ_1. Cette condition est remplie, puisque, au début de l'admission, pour une position pratiquement invariable, $p = p_0$. Comme la compression adiabatique maintient aussi les $p : p_0$ pour chaque valeur de α, on voit que, pour des régimes homologues, la pression en fin de compression reste proportionnelle à p_0.

L'identité des critères de similitude aérodynamique pour le moteur non suralimenté et pour tous les systèmes de compresseurs conduit à des lois générales pour tous moteurs, suralimentés ou non, quand les vitesses de rotation du moteur et du compresseur restent proportionnelles. On est conduit à grouper tout ce qui concerne l'admission et la compression, qu'elles soient effectuées dans le cylindre ou dans des appareils extérieurs. Pour des régimes homologues, conservant simultanément les $\omega : \sqrt{T_0}$ et les rapports de pressions, on démontre aisément que la masse de gaz admise par tour est proportionnelle à la densité extérieure, que la masse admise par seconde varie comme $p_0 : \sqrt{T_0}$, la puissance de compression comme $p_0\sqrt{T_0}$ etc. La relation linéaire entre température et altitude dans l'atmosphère standard officielle conduit à des relations simples telles que $z = 44320[1 - (n^2 : n'^2)]$ dans laquelle n et n' sont les nombres de tours pour régimes homologues à l'altitude z mètres et au sol. Mais la discrimination des influences propres de T et de p pour l'avion, pour l'hélice, pour le compresseur et le moteur amènera vraisemblablement à perfectionner les méthodes de représentation des performances, actuellement limitées à une atmosphère standard, où p et T sont liés invariablement.

Un avion non déformable évoluant à angle d'attaque et à pas d'hélice constant, on réalise des régimes pleinement homologues quand les vitesses de translation et de rotation restent proportionnelles à $\sqrt{T_0}$. La distribution des pressions et leur proportionnalité à la pression extérieure sont alors conservées pour l'avion et pour l'hélice (même s'il se produit des ondes balistiques) pour la tubulure générale d'admission et pour le compresseur. Dans chaque cylindre et dans chaque tubulure particulière d'admission, on retrouve de même, pendant les courses admission-compression, et pour chaque position du vilebrequin, un même rapport entre les pressions intérieure et extérieure. La poussée, la traînée, l'effort de traction, les efforts sur les gouvernes restent proportionnels à la pression

extérieure. Ces conclusions supposent seulement que l'air est un gaz parfait et la viscosité négligeable. On peut écrire des équations de vol très générales, s'appliquant à la fois à des avions lents et à des engins dépassant la vitesse du son. On voit aussi l'importance, par rapport aux autres, des critères de similitude aérodynamique négligeant la viscosité (ψ, et $\omega : \sqrt{T_0}$, ainsi que le coefficient de vitesse de l'avion).

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur un amplificateur d'ionisation à coïncidences.* Note (¹) de M. **Claude Magnan**, présentée par M. Maurice de Broglie.

L'étude chimique des fragments nucléaires d'uranium provoqués par l'action des neutrons a montré l'existence (²) de trois chaînes principales de désintégration β, à savoir $Kr \rightarrow Rb \rightarrow Sr \rightarrow Yt \rightarrow \ldots$, $Xe \rightarrow Cs \rightarrow Ba \rightarrow La \rightarrow \ldots$, $Sb \rightarrow Te \rightarrow I \rightarrow Xe$.

Si l'on se borne à l'une des chaînes principales, on peut tout de suite remarquer qu'au noyau de krypton correspondra dans la cassure de l'uranium un noyau de baryum.

La conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement aura pour effet de donner au fragment le plus léger la plus grande énergie et inversement. Il faudra donc s'attendre à avoir la plus grande énergie pour le krypton et un rapport d'énergie entre Kr et Ba égal à

$$\frac{E_{Kr}}{E_{Ba}} = \frac{M_{Ba}}{M_{Kr}} = \frac{140}{88} = 1,5,$$

en prenant pour valeurs des masses M_{Ba} et M_{Kr} celles des noyaux identifiés dans deux des chaînes connues. Ces valeurs varient cependant de peu d'unités d'une chaîne à l'autre et le rapport n'est pratiquement pas modifié. On trouverait 1,5 pour Xe et 1,3 pour Sb.

La relation d'Einstein entre la masse et l'énergie permet de trouver (³) ΔE, énergie libérée par la bipartition, $\Delta E = 218$ MeV. L'étude des fragments nucléaires d'uranium avec un amplificateur d'ionisation a

(¹) Séance du 29 septembre 1941.

(²) F. A. Heyn, A. H. W. Aten, C. J. Baker, *Nature*, 143, 1939, p. 516; O. Hahn et F. Strassmann, *Naturwiss.*, 27, 1939, p. 529; P. Abelson, *Phys. Rev.*, 56, 1939, p. 1.

(³) L. A. Turner, *Rev. of mod. Phys.*, 12, 1940, p. 8.

montré ([4]) l'existence de particules de grandes énergies, allant jusqu'à 100 MeV.

Puisque l'analyse chimique des fragments d'uranium a montré, comme nous l'avons vu plus haut, l'existence d'au moins trois chaînes à désintégration β différentes, il est raisonnable de s'attendre à ce que ces fragments nucléaires forment six groupes de particules de grandes énergies. Von Droste ([4]) a trouvé huit groupes : 36, 43, 52, 59, 65, 74, 80, 90 MeV.

En exposant une mince couche d'uranate aux neutrons lents d'un générateur ^{7}Li (d, n) de 300000 volts, nous avons trouvé (*fig.* 1) quatre groupes : 40, 60, 80, 100 MeV.

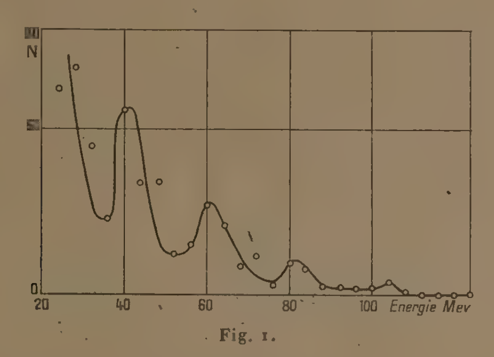


Fig. 1.

Ceci est en bon accord avec une partie des valeurs de Von Droste et avec celles de Kanner et Barschall ([5]), qui trouvent deux groupes 65 et 97 MeV.

Certains auteurs ont cherché à vérifier le bilan d'énergie totale de la bipartition d'uranium. Kanner et Barschall ([5]), disposant une mince couche d'uranium au centre d'une chambre d'ionisation, trouvent une énergie totale de 160 MeV.

Malcolm Henderson ([6]), avec une méthode calorimétrique, trouve 177 MeV, qui, compte tenu de l'énergie des électrons, revient à 165 MeV.

Nous avons refait ces expériences, en disposant deux chambres d'ionisation cylindriques et coaxiales de part et d'autre de la mince couche

---

([4]) O. R. Frisch, *Nature*, **143**, 1939, p. 276; H. L. Anderson, E. T. Booth, J. R. Dunning, E. Fermi, G. N. Glasoe et F. G. Slack, *Phys. Rev.*, **55**, 1939, p. 511; W. Jentschke et F. Prankl, *Naturwiss.*, **27**, 1939, p. 134; J. Von Droste, *Naturwiss.*, **27**, 1939, p. 198; C. Magnan, *Comptes rendus*, **208**, 1939, p. 742.

([5]) *Phys. Rev.*, **57**, 1940, p. 372.

([6]) *Phys. Rev.*, **58**, 1940, p. 774.

d'uranate d'ammoniaque et en les groupant en parallèle. Nous avons trouvé deux groupes de valeurs : 140 et 160 MeV. Ces méthodes globales ne tiennent aucun compte des groupes et ne donnent que la limite supérieure du bilan d'énergie.

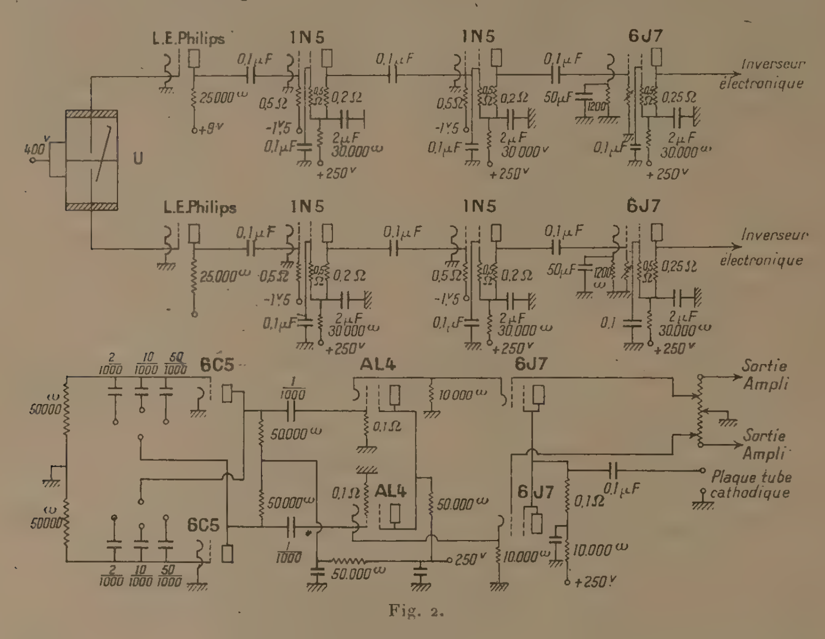


Fig. 2.

Il serait d'un grand intérêt de pouvoir 1° mesurer pour chaque explosion les valeurs relatives des énergies des fragments et ceci simultanément; 2° faire correspondre deux par deux les groupes, qui caractérisent les énergies des deux fragments; 3° observer ce que devient la somme des énergies de deux tels groupes vis-à-vis de $\Delta E = 218$ MeV. C'est pour répondre à ce problème que nous avons réalisé l'appareil suivant (*fig.* 2) :

Deux chambres d'ionisation cylindriques ($d = 30^{mm}$, $h = 30^{mm}$), coaxiales sont placées de part et d'autre d'une mince couche d'uranate d'ammoniaque (1 à 2^{μ} d'uranate déposés sur 1^{μ} d'aluminium). Chacune de ces chambres est reliée, par l'intermédiaire d'une lampe électromètre, à un amplificateur linéaire à trois étages, dont le coefficient d'amplification en tension est 10^6. Ces deux amplificateurs sont alors reliés à un inverseur électronique, dont le principe sommaire est de bloquer le signal d'un des amplificateurs, alors que l'autre passe et inversement, ceci 10000 fois par

seconde. Il en résulte qu'un signal d'ionisation, qui dure 1/200e de seconde, est schématisé par 50 points. L'inverseur électronique commande directement les plaques de déviation d'un tube cathodique. Les plaques dites de balayage sont commandées par une base de temps, qui étale le phénomène. Grâce à cet inverseur électronique deux signaux simultanés s'inscrivent au même endroit de l'écran du tube cathodique. Quand une particule ionisante traverse simultanément les deux chambres ou que deux fragments d'uranium prennent naissance simultanément, l'un dans une chambre, l'autre dans la deuxième chambre, on observe sur le tube cathodique deux impulsions qui coïncident. On peut donc mesurer simultanément les énergies des deux fragments.

CHIMIE NUCLÉAIRE. — *Sur la rupture des liaisons homopolaires sous l'influence des émissions particulaires dans les composés du sélénium.* Note de M. **Raymond Daudel**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le sélénium donne lieu à de nombreuses réactions nucléaires par capture de neutrons.

Il nous a semblé intéressant de chercher à savoir si en particulier les réactions (Langsdorf et Segré, *Physical Review*, January 1940)

$$^{80}_{34}\mathrm{Se} + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{81}_{34}\mathrm{Se}^{**} \rightarrow ^{81}_{34}\mathrm{Se}^{*} + \gamma_1,$$
$$^{81}_{34}\mathrm{Se}^{*} \xrightarrow[57m]{\gamma} ^{81}_{34}\mathrm{Se},$$
$$^{81}_{34}\mathrm{Se} \xrightarrow[17m]{\beta-} ^{81}_{35}\mathrm{Br}$$

et

$$^{80}_{34}\mathrm{Se} + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{81}_{34}\mathrm{Se}^{**} \rightarrow ^{81}_{34}\mathrm{Se} + \gamma_2,$$
$$^{81}_{34}\mathrm{Se} \xrightarrow[17m]{\beta-} ^{81}_{35}\mathrm{Br}$$

correspondaient à des émissions photoniques capables de rompre des liaisons intratomiques de covalence.

Nous avons pu mettre en évidence des ruptures de ce genre chez les molécules du sélénite de sodium par diverses méthodes qui correspondent au procédé de Szilard. Nous avons d'ailleurs été conduit à admettre que, dans la solution aqueuse de sélénite de sodium, les fragments de molécules détruites comprennent des atomes de sélénium libre.

Les méthodes utilisées pour déceler les ruptures des liaisons homopolaires constituent en même temps des procédés très efficaces de concentration du radiosélénium.

I. *Mise en évidence des ruptures.* — Dans chacune des expériences réalisées le point de départ était le sélénite de sodium activé pendant environ 1 heure avec des neutrons produits par le cyclotron de M. Joliot, au Collège de France.

Dans l'une des méthodes le sélénite de sodium actif est dissous dans l'eau puis traité par une trace de sulfure ou de sélénium soluble.

On rend le milieu acide et l'on flocule le précipité colloïdal formé par un léger chauffage en présence de chlorure de magnésium.

Le sulfure de sélénium ou le sélénium ainsi séparé contient environ 50 % de l'activité initiale, ce qui prouve que l'émission des photons par le noyau de sélénium dans la molécule SeO^3Na^2 provoque la rupture de ses liaisons homopolaires ; la probabilité de rupture lors du départ d'un photon étant assez considérable.

La part due au recul du noyau et celle due à la conversion interne restent difficiles à établir, car on ne connaît pas l'énergie des photons γ_1 et γ_2.

D'autres procédés conduisent aux mêmes conclusions.

On peut ainsi provoquer la précipitation, dans le sélénite actif dissous, d'une petite quantité de sélénite d'argent ou de baryum en ajoutant, selon le cas, une trace de sel d'argent ou de baryum.

On peut encore faire apparaître dans le milieu aqueux de sélénite actif une petite quantité d'hydroxyde de nickelodiméthylglyoxime ou un précipité de gomme-laque en ajoutant dans ce dernier cas un peu de liqueur alcoolique de gomme-laque dans le milieu salin rendu primitivement acide. (Le sélénite de sodium communique à l'eau un pH alcalin et la gomme-laque ne précipite pas, dans ces conditions.)

Dans chacune de ces méthodes le rendement en activité de l'opération est toujours de l'ordre de 50 %, lorsque l'on provoque dans la solution saline l'apparition d'une quantité suffisante et d'ailleurs très faible de précipité.

II. *Nature de l'activité.* — L'indépendance du rendement avec la nature de l'entraîneur fait penser qu'après la rupture l'activité prend en milieu aqueux une forme qui, si elle comptait un nombre suffisant d'atomes, précipiterait.

Tout nous oblige donc à admettre qu'elle se trouve, en effet, dans la solution à l'état de sélénium libre, car, si l'on peut objecter que, dans les méthodes au sulfure, au séléniure, au baryum, à l'argent ou au nickel, l'activité même, à l'état de séléniure, serait totalement précipitée, il en va autrement dans le cas de la méthode à la gomme-laque.

On pourrait encore penser que la gomme-laque agit, par pure adsorption ionique, sur des ions séléniures actifs, mais le fait que le rendement est le même que dans les autres méthodes nous écarte de cette idée et nous fait penser plutôt à un entraînement de l'activité reposant sur une sorte de floculation d'atomes libres de sélénium par rassemblement de ceux-ci sur les particules de gomme-laque; l'entraînement se ferait de la même façon lors des autres méthodes.

D'ailleurs nous avons pu obtenir confirmation de cette assertion en précipitant la gomme-laque dans le sélénite en présence de séléniure dissout : le rendement reste inchangé, ce qui ne saurait avoir lieu si l'activité se trouvait sous forme de séléniure.

III. *Concentration du radiosélénium.* — L'emploi de l'une quelconque des méthodes précédentes permet de concentrer 50 % environ de l'activité de 100^g de sélénite de sodium sur moins de 1^{mg} de matière, mais deux d'entre ces procédés présentent sur les autres un certain avantage quant à l'expérimentation.

Lors de la précipitation de l'hydroxyde de nickelodiméthylglyoxime, on obtient un précipité actif très soluble dans l'acide chlorhydrique, ce qui permet de transporter l'activité sur un support quelconque. La même remarque convient quant au procédé à la gomme-laque, qui conduit à une substance active soluble dans l'éthanol à chaud.

CHIMIE MINÉRALE. — *Une méthode de dosage de l'étain en présence d'antimoine et de plomb.* Note de MM. **Martial-Félix Taboury** et **Élie Gray**, présentée par M. Marcel Delépine.

La réduction de l'acide sélénieux par le chlorure stanneux en milieu chlorhydrique schématisée par l'équation

$$SeO^2H^2O + 2SnCl^2 + 4ClH \rightarrow 2SnCl^4 + 3H^2O + Se$$

est totale aussi bien pour l'étain que pour le sélénium quand on ajoute un excès de l'autre réactif. A notre connaissance il semble qu'à l'heure actuelle elle ait été utilisée uniquement pour le dosage du sélénium. La présente Note a pour objet d'indiquer sous quelles conditions elle est applicable à la recherche et au dosage de l'*étain* en présence d'*antimoine* et de *plomb*.

La nécessité d'employer l'acide nitrique pour l'attaque de l'alliage Pb, Sb, Sn, oblige :

a. après addition de ClH, à chasser *totalement* l'acide nitrique dont la présence empêcherait la transformation ultérieure de $SnCl^4$ en $SnCl^2$, forme sous laquelle *tout* l'étain doit se trouver pour être oxydé quantitativement par l'acide sélénieux;

b. à réduire $SnCl^4$ à l'état de $SnCl^2$.

On se débarrassera totalement de l'acide nitrique, en prenant les précautions habituelles pour éviter la volatilisation d'une partie de l'étain, par évaporation partielle du produit de l'attaque auquel on aura ajouté de l'acide chlorhydrique et en répétant l'opération aussi souvent qu'il le faudra.

La réduction de $SnCl^4$ se fera par l'aluminium. En milieu chlorhydrique ce métal précipite l'étain et l'antimoine à l'état *métallique*. Mais une ébullition du liquide tenant les deux précipités en suspension, pourvu qu'il soit franchement acidulé par ClH, fera passer l'étain à l'état de $SnCl^2$ tandis que la majeure partie de l'antimoine restera inattaquée

Le mode opératoire suivant, brièvement décrit, découle de ces remarques.

Après l'attaque par l'acide nitrique d'un poids connu de limaille de l'alliage à étudier, contenant environ $0^g,1$ d'étain, on ajoute de l'acide chlorhydrique, on fait bouillir le liquide, recouvert d'un entonnoir, pour réduire son volume à moitié, et l'on recommence l'addition d'acide et l'ébullition jusqu'à ce qu'une goutte de la dernière liqueur ne donne sensiblement plus le caractère de l'acide nitrique avec le sulfate de diphénylamine. On filtre alors à froid, si cela est nécessaire, et on lave le chlorure de plomb avec de l'acide chlorhydrique étendu. Au liquide filtré réuni aux eaux de lavage on ajoute progressivement de l'aluminium en tournure jusqu'à précipitation totale de l'étain et de l'antimoine. Après attaque complète de l'aluminium on rend le liquide très franchement chlorhydrique et l'on porte à l'ébullition de façon à dissoudre *tout* l'étain. S'il reste de l'antimoine, on filtre et on lave. L'addition au filtrat, joint aux eaux de lavage, de 50^{cm^3} de solution d'acide sélénieux à 2^g de SeO^2 par litre (pour $0^g,1$ d'étain) précipite du sélénium rouge, qu'une ébullition d'une durée suffisante transforme en sélénium noir. Après filtration sur creuset de Gooch ou sur double filtre, on lave, on sèche au-dessous de 100° et l'on pèse.

Cette méthode nous a fourni des résultats toujours concordants entre eux et correspondant à la composition, soit d'alliages étudiés dont l'analyse a été effectuée par une autre méthode, soit de solutions titrées, mis en expérience.

Dans le cas où l'alliage ne contient pas beaucoup de plomb, il est

commode d'en effectuer l'attaque par l'acide chlorhydrique ou l'acide bromhydrique contenant de 10 à 20 % de brome, ce qui évite l'emploi d'acide nitrique que l'on est ensuite obligé d'éliminer. On peut alors très facilement effectuer le dosage en une demi-journée.

CHIMIE MINÉRALE. — *Formation des ferrites de nickel, de cobalt et de zinc à basse température.* Note de Mlle **Jacqueline Longuet**, présentée par M. Paul Lebeau.

Nous avions montré [1] qu'un recuit à température élevée n'était pas indispensable à la formation de l'oxyde salin $Fe^2O^3.CuO$, à partir du sesquioxyde de fer et de l'oxyde de cuivre, et que cette réaction dans l'état solide pouvait se produire à la température de 100° en présence d'eau. Nous avons tenté de préparer par cette méthode une série d'autres composés du même type. Ce travail a porté sur les ferrites de nickel, de zinc, de cobalt, de magnésium, de baryum et de plomb.

Les ferrites de nickel, de cobalt et de zinc ont été préparés à partir des oxydes précipités simultanément et soumis à l'ébullition dans l'eau, dans les mêmes conditions que le ferrite de cuivre.

La combinaison entre les deux oxydes a été d'abord mise en évidence par voie chimique, en soumettant leur mélange à l'action du cyanure de potassium à 60° : celui-ci possède la propriété de dissoudre totalement les oxydes précipités des métaux divalents, sans attaquer l'oxyde de fer; or il n'est plus capable d'effectuer cette séparation après l'ébullition.

L'étude thermomagnétique que nous avons faite sur les composés obtenus indique que ceux-ci sont fortement magnétiques dans le cas du nickel et du cobalt, très faiblement dans le cas du zinc. La présence du ferrite de nickel est marquée par son point de Curie caractéristique à 590°. La courbe donnée par le composé $Fe^2O^3.CoO$ présente un point de Curie très étalé, et généralement à température plus basse à l'aller qu'au retour; plusieurs cycles successifs l'élèvent encore, et il tend alors vers la température normale de 520° [2]; ceci peut s'expliquer par l'état microcristallin du produit [3]. Quant au ferrite de zinc, il possède une suscep-

---

(1) H. Forestier et J. Longuet, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1729.

(2) J. Bénard, *Thèse*, Paris, 1939.

(3) André Michel et Marguerite Gallissot, *Comptes rendus*, 207, 1938, p. 140.

tibilité magnétique faible et donne une courbe superposable à celle du même corps préparé à haute température.

Enfin l'analyse aux rayons X, par la méthode de Debye-Sherrer, des corps ainsi obtenus, met en évidence les diagrammes de spinelle caractéristiques des ferrites de nickel, de zinc et de cobalt; ces diagrammes ont des raies élargies et un peu floues qui proviennent de la faible dimension des cristaux. En comparant le paramètre de $Fe^2O^3.CoO$ (8,33 Å), calculé sur nos diagrammes, avec celui de Co^3O^4 (8,05 Å) ([2]), nous avons vérifié que nous étions bien en présence de ferrite; on aurait pu craindre en effet que l'oxyde CoO, assez facilement oxydable, ne soit transformé à 100° en Co^3O^4 (également du type spinelle).

Pour les ferrites de magnésium, de baryum et de plomb, nous n'avons jamais obtenu de réaction, quelles qu'aient été les conditions de la préparation.

Par ailleurs, nous avons cherché à faire varier la température de formation en présence d'eau; dans le cas du nickel en particulier, la réaction est décelable après 72 heures à 60°; au-dessus de cette température, la vitesse augmente rapidement : en effet, après 8 heures à 80°, on peut constater un magnétisme intense. Nous avons opéré en tube scellé à 140°, 175° et 220°, et constaté que la vitesse de réaction croît de plus en plus vite lorsque la température s'élève. Les ferrites de zinc et de cobalt peuvent de même se former à partir de 60°, température au-dessous de laquelle la réactivité diminue très rapidement.

Cette étude nous permet de généraliser les résultats précédemment obtenus avec le ferrite de cuivre, en montrant qu'ils sont également valables pour les ferrites de nickel, de cobalt et de zinc. Elle constitue l'un des premiers exemples, à notre connaissance, de réactions entre phases solides, s'effectuant à des températures aussi basses. Le rôle de l'eau sera étudié en détail.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur un cyclohexénylcyclohexène ou bicyclohexényle.* Note ([1]) de M. André Berlande.

J'ai montré ([2]) que l'action, au voisinage de 0°, du 3.chloro ou bromocyclohexène-1, sur un composé organomagnésien dissous dans l'éther

([1]) Séance du 29 septembre 1941.

([2]) *Comptes rendus*, 213, 1941, p. 437.

conduit à la préparation, avec un bon rendement, de carbures cyclohexéniques substitués en 3.

Les essais de préparation du magnésien de ces halogénures par la méthode habituelle, ou par le procédé de Gilmann et Mc Glumphy [3], se sont montrés infructueux. Si l'on utilise la méthode d'entraînement de Grignard, il se produit, en milieu éthéré, dès la température ordinaire, une réaction assez vive; mais, après hydrolyse, c'est un carbure de duplication, le bicyclohexényle, et non du cyclohexène que l'on isole.

La réaction d'échange du 3.chlorocyclohexène-1 avec le bromure d'éthylmagnésium

$$Cl—C^6H^9+Br—Mg—C^2H^5 = Br—Mg—C^6H^9+Cl—C^2H^5$$

est immédiatement suivie de la condensation

$$Br—Mg—C^6H^9+Cl—C^6H^9 = Cl—Mg—Br+C^6H^9—C^6H^9.$$

Il y a en même temps production de 3.éthylcyclohexène-1; mais si l'on parvient à réduire cette dernière, en évitant par exemple un excès de bromure d'éthyle, et si l'on favorise la réaction d'échange, grâce à une légère élévation de température, on disposera d'une bonne méthode de préparation du bicyclohexényle.

Mode opératoire. — 8^g de magnésium sont mis en présence de 250^{cm^3} d'éther anhydre, auxquels on a ajouté 2^{cm^3} à 3^{cm^3} de bromure d'éthyle. Lorsque la formation du magnésien est nettement amorcée, on verse, peu à peu, un mélange de 30^g de 3.chlorocyclohexène-1 avec 15^g de bromure d'éthyle. On a soin d'agiter constamment et de modérer la réaction en refroidissant avec de l'eau glacée, lorsqu'elle tend à s'emballer. Après le traitement habituel, on recueille :

a. du cyclohexadiène-1-3. E 80°-80°,5.

b. du 3.éthylcyclohexène-1 (environ 15 %).

c. un carbure $C^{12}H^{18}$ (environ 75 %). Ce carbure distille à 127° sous 30^{mm}, à 236,5-237° sous la pression normale; d_{28} 0,924; n_{28} 1,5083.

R. M. calc : 52°,28 (th., en admettant deux doubles liaisons, 52,31). Une détermination de masse moléculaire par cryométrie, avec le benzène comme solvant, donne 160 ($C^6H^9—C^6H^9=162$). L'hydrogénation catalytique fournit du bicyclohexyle, E_{35} 135°; n_{28} 1,477.

---

(3) *Bull. Soc. Chim.*, 43, 1928, p. 1322.

L'existence de deux doubles liaisons résulte de ce que ce carbure fixe, en solution chloroformique, à — 10°, 2 at-g de brome par mol-g. Le dérivé tétrabromé obtenu, après recristallisation dans le cloroforme, fond à 189°-190°. Traité par l'éthylate de sodium, en solution dans l'alcool absolu, ce dérivé bromé fournit un tétrahydrobiphényle; E_{760} 239°; d_{26} 0,972; n_{26} 1,555.

Par oxydation nitrique, le bicyclohexényle fournit un tétracide, soluble dans l'eau et fondant, après recristallisation dans un mélange d'acétone et de benzène, à 192-193°, avec décomposition. Cet acide est le dicarboxy-5.6 décanoïque-1.10, non signalé jusqu'ici.

Tous ces caractères, ainsi que le mode de formation de ce carbure, s'accordent avec la formule symétrique d'un bicyclohexényle ou cyclohexénylcyclohexène

HC CH HC CH
H^2C CH—HC CH^2
H^2C CH^2 H^2C CH^2

d. Il reste, dans le ballon à distiller, une très faible quantité d'un liquide visqueux renfermant du chlore.

Les résultats obtenus dans la réaction magnésienne en ce qui concerne, en particulier, les deux produits essentiels, 3.éthylcyclohexène-1 et bicyclohexényle, s'interprètent aisément au moyen de la théorie ionique des réactions organiques. L'ionisation de l'halogène du 3.chlorocyclohexène-1, accompagnée ou précédée de celle de la double liaison, donne, comme dans le cas d'un chlorure allylique, un ion tripolaire

HC^- CH
3 2
H^2C 1 CH^+
H^2C CH^2

L'ionisation de Br—Mg—C^2H^5 fournit Br—Mg^+ et C^2H^{5-}.

1° La fixation de C^2H^{5-} en 1 ou en 3, produit un carbure unique, le 3.éthylcyclohexène-1, $C^2H^5—C^6H^9$.

2° La réaction d'échange correspond à la transformation de C^2H^{5-} en C^2H^{5+}, le doublet libéré se fixant sur l'ion tripolaire pour donner un même ion tripolaire, mais avec des charges exactement inversées. La soudure de ces deux ions inverses fournit un carbure unique, le bicyclohexényle.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les N-dichlorocarbamates (réactions mixtes).* Note de MM. **Joseph Bougault** et **Pierre Chabrier**, présentée par M. Marcel Delépine.

Nous avons décrit (¹) un nouveau mode de préparation des N-dichlorocarbamates et indiqué que les réactions de ces composés se rattachent à trois types principaux : réactions d'addition et de chloration déjà décrites, réactions mixtes. L'objet de cette Note est de décrire quelques réactions dans lesquelles les N-dichlorocarbamates se comportent à la fois comme agent d'oxydation et de chloration.

Nous envisagerons l'action du N-dichlorocarbamate de méthyle : 1° sur l'acide α-indol-carbonique; 2° sur l'éther méthylique de ce même acide; 3° l'action du N-dichlorocarbamate d'éthyle sur le glycocolle.

1. Action du N-dichlorocarbamate de méthyle sur l'acide α-indolcarbonique. — Si l'on fait agir un léger excès de N-dichlorocarbamate de méthyle sur l'acide indolcarbonique en milieu acétique, le composé résultant possède un ensemble de propriétés paraissant justifier la formule

$$C_6H_4\begin{matrix}-CH\\ \| \\ -C-COOH\end{matrix}\text{(NH)} + \begin{matrix}NCl^2\\ | \\ CO^2CH^3\end{matrix} + H^2O \rightarrow Cl\,C_6H_3\begin{matrix}-C-Cl\\ >O \\ -C-Cl\end{matrix}\text{(NH)} + CO^2 + NH^2CO^2CH^3.$$

En effet :

a. Formule brute. — Les résultats de l'analyse élémentaire s'accordent avec cette représentation, ainsi que le poids moléculaire déterminé par cryoscopie dans l'acide acétique.

b. Constitution. — Les trois atomes de chlore ne sont pas de même nature.

1° Les deux atomes de chlore (2) et (3) sont assez mobiles et peuvent être remplacés par deux atomes d'hydrogène, soit par action de la poudre de zinc en milieu acétique, soit par action de l'iodure de potassium à chaud en milieu acétique

$$C^8H^4ONCl^3 + 4HI \rightarrow C^8H^6ONCl + 2I^2 + 2HCl.$$

Cette deuxième réaction, assez inattendue, permet de titrer iodométriquement ce composé.

(¹) *Comptes rendus*, 213, 1941, p. 310 et 400.

Les produits de réduction obtenus dans ces deux réactions sont identiques et leur analyse s'accorde avec la formule proposée.

2° Le troisième atome de chlore résiste à ces traitements, il doit donc être fixé sur le noyau benzénique; sa position n'a pas été déterminée, la plus probable semble la position 5.

2. Action du N-dichlorocarbamate de méthyle sur l'éther méthylique de l'acide indolcarbonique. — Traité en milieu acétique par le N-dichlorocarbamate de méthyle, l'éther méthylique de l'acide indolcarbonique réagit d'une façon comparable à celle de l'acide indolcarbonique; avec cette différence qu'il ne se produit pas de décarboxylation.

Pour des raisons identiques à celles déjà exposées, nous représentons cette action par les formules

CH, C—CO^2CH^3, NH + N—Cl^2 | CO^2CH^3 + H^2O → Cl, C(Cl)(OH), C(CO^2CH^3)(Cl), NH + $NH^2CO^2CH^3$

L'action de l'iodure de potassium à chaud en milieu acétique révèle la présence d'un seul chlore actif :

$$C^9H^8O^3NCl^3 + 2HI \rightarrow C^9H^9O^3NCl^2 + I^2 + HCl.$$

3. *Action du N-dichlorocarbamate d'éthyle sur le glycocolle.* — L'action du N-dichlorocarbamate d'éthyle sur le glycocolle en milieu aqueux se traduit par une oxydation profonde de l'acide aminé l'amenant jusqu'au stade formol avec lequel le carbamate d'éthyle se combine pour donner le méthylène dicarbamate d'éthyle PF 130° qui, par hydrolyse, régénère le formol et l'uréthane :

$$COOH-CH^2-NH^2 + 2Cl^2NCO^2C^2H^5 \xrightarrow{H^2O} CH^2(NHCO^2C^2H^5)^2 + CO^2 + HCl.$$

Il s'agit là d'une oxydation suivie d'une combinaison des produits de la réaction.

Composés nouveaux préparés.

	F
$C^8H^4ONCl^3$, trichloro-2.3(5) époxy-2.3 dihydro-2.3 indole...............	188°
C^8H^6ONCl, chloro (5) époxy-2.3 dihydro-2.3 indole.........................	192
$C^9H^8O^3NCl^3$, trichloro-2.3(5) hydroxy-3 carbométhoxy-2 dihydro-2.3 indole.	184
$C^9H^9O^3NCl^2$, dichloro hydroxy-3 carbométhoxy-2 dihydro-2.3 indole.......	152

MINÉRALOGIE. — *Sur une argile adsorbante recueillie dans les cinérites rhyolitiques de la Bourboule (Puy-de-Dôme).* Note de M[lle] **Simonne Caillère.**

L'argile étudiée a été recueillie à la Bourboule au contact des cinérites inférieures et du granite et transmise au Muséum par M. P. Gautier. A une profondeur d'environ 7 mètres, on trouve cette argile dans les anfractuosités du granite sous forme d'une masse jaune brunâtre de consistance presque sirupeuse. Au sortir du gisement la teneur en eau hygroscopique de ce minéral est très importante et atteint 90,85 %.

L'examen microscopique de la cinérite montre qu'elle est formée par des débris très fins de ponces tubulaires ou bulleuses. Sur ce fond isotrope on observe de petits fragments de cristaux de quartz, d'orthose, un peu de plagioclase, quelques lamelles de biotite et de rares zircons. La texture de cette roche est celle d'un tuf remanié, formé de fragments volcaniques, de débris de granite soudés par des fils de verre enchevêtrés et par un produit d'altération jaune verdâtre biréfringent.

La composition chimique de cette cinérite est

SiO^2 63,53; Al^2O^3 14,81; Fe^2O^3 4,46; FeO 0,03; CaO 1,10; MgO 0,51; K^2O 4,57; Na^2O 1,04; H^2O^- 2,93; H^2O^+ 6,54; total 99,52.

Cette composition peut être interprétée par les paramètres magmatiques 1′, 3, 2, 2. Ceux-ci représentent un tuf rhyolitique dont la composition diffère de celles des tufs du Mont Dore étudiés par MM. A. Michel-Lévy et A. Lacroix ([1]) et caractérisés par une égale teneur en soude et en potasse. Cette différence est due à ce que le tuf examiné présente déjà un début d'altération, ainsi que le prouve en particulier la forte teneur en eau (9,47 %).

L'argile, après être restée plusieurs mois dans l'atmosphère du laboratoire, a perdu une notable proportion de son eau hygroscopique et, à ce moment, sa composition chimique est

SiO^2 14,72; Al^2O^3 4,20; Fe^2O^3 6,19; MgO 0,32; H^2O^- 72,02; H^2O^+ 2,55; total 100,00.

Après chauffage à 110°, le minéral devient un solide papyracé, brunâtre, et son aspect extérieur rappelle alors celui de la beidellite de Beidell, Colorado.

([1]) *Comptes rendus*, **152**, 1911, pp. 1200-1204.

Le rapport moléculaire de la silice à la somme du fer trivalent et de l'alumine est égal à 3, ce qui permettrait de penser que le minéral appartient bien au groupe de la beidellite-nontronite. Or, l'étude thermique différentielle effectuée, avec le dispositif de Saladin-Le Chatelier, sur le produit séché à 110°, met en évidence une courbe présentant trois crochets endothermiques à 120°, à 525°, à 700° et un phénomène exothermique, petit, mais net à 910°. D'après ces derniers résultats, le minéral étudié doit être considéré comme formé par un mélange. Les crochets à 525° et à 910° caractérisent une argile du groupe de la kaolinite-halloysite. Le phénomène endothermique se plaçant à 700° peut être attribué à la montmorillonite. La courbe thermique de cette dernière met en évidence, outre le départ de l'eau hygroscopique, deux inflexions endothermiques à 700° et à 850°. La deuxième inflexion (à 850°) disparaît dès que la teneur en montmorillonite du mélange est égale ou inférieure à 50 % ([2]). Or, si l'on calcule l'analyse chimique en admettant, dans l'argile étudiée, la présence de kaolinite et de montmorillonite et sans tenir compte de l'eau, on interprète d'une manière assez satisfaisante cette analyse et l'on obtient

11,10 % kaolinite; 14,50 % montmorillonite; 74,57 % eau; total 100,17 %.

Ceux-ci montrent que, dans le produit séché à l'étuve, la teneur en montmorillonite est bien d'environ 50 %, ce qui justifie parfaitement l'allure de la courbe.

L'examen microscopique d'une préparation de poudre confirme le diagnostic précédent et montre que l'argile est constituée en effet par l'association de deux minéraux cryptocristallins très intimement mélangés, dont les indices sont voisins et sensiblement égaux à 1,558.

L'un de ces minéraux, probablement la kaolinite-halloysite, possède un indice un peu plus elevé et une biréfringence plus faible que l'autre minéral.

On peut donc conclure que l'argile de la Bourboule est formée par de la montmorillonite et de la kaolinite; de plus la notable teneur en fer du mélange permet de penser que l'on est en présence des variétés ferrifères de ces minéraux.

D'autre part les propriétés adsorbantes tout à fait exceptionnelles du mélange sont très vraisemblablement dues à la montmorillonite.

([2]) J. Orcel et S. Caillère, *Comptes rendus*, **197**, 1933, p. 774.

Quant à l'origine de cette argile, on doit l'attribuer à l'altération de la cinérite rhyolitique, ainsi que le montre le produit jaune brunâtre observé entre les fragments de ponces. Cette origine est d'ailleurs le mode de formation habituel des argiles à montmorillonite. Signalée d'abord par les minéralogistes américains, à l'occasion de l'étude des gisements de montmorillonite de Californie ([3]), elle a été précisée par M. J. de Lapparent dans ses travaux sur les montmorillonites nord-africaines ([4]).

GÉOLOGIE. — *Sur la présence d'une pénéplaine ancienne dans le Sud marocain*. Note ([1]) de M. **Georges Choubert**, présentée par M. Charles Jacob.

J'ai esquissé ([2]) l'histoire géologique du Sud marocain depuis la fin des temps primaires jusqu'à la transgression mésocrétacée. On connaît, d'autre part, grâce aux travaux de Roch, Moret et Neltner à l'Ouest, Dubar, Clariond et Menchikoff, ainsi qu'aux miens à l'Est, les allées et venues de la mer sénonienne et éocène à travers le Bassin atlasique. Dans la zone subatlasique méridionale, cette histoire se résume en une régression importante durant le Sénonien, lequel est représenté par des dépôts laguno-continentaux de couleur rose, et en une transgression qui débute généralement par le Maestrichtien-Danien franchement marin et se continue par les couches phosphatées et les calcaires à Thersités de l'Éocène ([3]).

Groupant ici quelques observations sur l'Anti-Atlas et les régions du Sud, je vais montrer qu'elles s'harmonisent avec l'histoire de la zone subatlasique indiquée ci-dessus.

Le fait le plus frappant et le plus général est la présence indéniable dans tout le Sud marocain d'une surface d'érosion plus ou moins bien conservée suivant les régions qui, par dessus l'Anti-Atlas, le Bani et l'Ouarkziz, allait se joindre à celle de la Hammada du Drâ. Comme toute pénéplaine, cette

---

([3]) Cl. S. Ross et E. V. Shannon, *Journal of American Ceramic Society*, 9, 1926, p. 77.

([4]) *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 553.

([1]) Séance du 29 septembre 1941.

([2]) *Comptes rendus*, 213, 1941, p. 439.

([3]) E. Roch, *Mémoires du Service des Mines du Maroc*, 51, 1939, p. 272.

surface, que je vais appeler *surface hammadienne*, résulte tantôt du comblement d'un relief préexistant par des dépôts continentaux (région du Sud), tantôt de son aplanissement par l'érosion (Anti-Atlas). Elle est donc l'aboutissement ultime de la longue évolution continentale de la chaîne hercynienne, commencée à la fin de l'ère primaire.

Le Kreb (falaise) de la Hammada du Drâ montre une série continentale atteignant 100^m d'épaisseur, composée de marnes et de grès roses ou orangés, parfois accompagnés de conglomérats et couronnée par des calcaires lacustres à silex qui n'ont pas encore fourni de fossiles. C'est la *série hammadienne*.

La Hammada du Drâ surmonte, entre Zegdou et le méridien de Ktaoua, le plateau d'une autre Hammada d'âge Cénomano-Turonien. Des buttes-témoin de la série hammadienne, tels que Garet el Khadem, Beid er Ras etc., sont posées à la surface de cette hammada inférieure. Leur âge plus récent ne peut donc pas être mis en doute.

L'horizontalité de la Hammada du Drâ est presque parfaite. Seuls, certains éléments résistants du relief préhammadien arrivent à émerger au-dessus du plateau, et donnent des alignements de collines surbaissées. Décapés par l'érosion récente, ils conservent leur ancienne forme arasée et permettent la reconstitution de la surface hammadienne. Tel est le cas de l'Ouarkziz (calcaires dinantiens). Cette crête, célèbre par sa régularité, n'a pour ainsi dire pas de sommets et n'est franchissable que par de rares cols. A l'Est (Zemmoul), elle disparaît sous la Hammada qui la nivèle complètement.

Le Bani, quoique plus abîmé par l'érosion récente, est aussi d'une régularité frappante. Par suite de la résistance des quartzites ordoviciens qui le constituent, le Bani de l'époque hammadienne a échappé à l'arasion complète et s'élevait tout au moins localement au-dessus de la pénéplaine.

Les régions schisteuses qui alternent avec ces grandes lignes de relief (schistes acadiens, ordoviciens gothlandiens et dévoniens) ont été au contraire surcreusées, puis comblées par les dépôts continentaux.

Les dépôts continentaux n'arrivaient que jusqu'au pied sud de l'Anti-Atlas qui, constitué de roches résistantes et hétérogènes, s'est toujours élevé sous forme d'un massif sénile et surbaissé, parsemé de reliefs résiduels, au-dessus de la pénéplaine. La régularité de la surface d'arasion de ce massif, fort bien conservée dans les zones calcaires, est remarquable. Elle est une des caractéristiques de cette chaîne qui, dès qu'on s'en éloigne, ou dès qu'on s'élève, se présente sous forme d'un plateau continu.

L'évolution de la surface hammadienne a été interrompue par les premiers mouvements atlasiques tertiaires, appelés *phase* 4 par P. Fallot ([3]). Ils ont rehaussé la totalité de la chaîne hercynienne, tout en la déformant légèrement. La surface hammadienne a été gauchie ou même, par places, ondulée. Le lac hammadien, où s'est déposé le calcaire de la Hammada, cessa d'exister et un nouveau cycle d'érosion commença.

Comme dans la zone subatlasique méridionale, cette déformation de la surface hammadienne est antérieure au dépôt de l'Oligo-Miocène. En effet, ces terrains continentaux, essentiellement conglomératiques, très développés dans la région de Ouarzazate et s'avançant loin à l'intérieur de l'Anti-Atlas (jusqu'à proximité d'Aït Saoun), se trouvent, malgré l'altitude qu'ils peuvent atteindre, invariablement en contrebas de la surface hammadienne. Ils comblent les dépressions d'un relief résultant du nouveau cycle d'érosion déclenché par les premiers mouvements tertiaires.

Le long du pied sud du Haut-Atlas, ces mêmes mouvements ont affecté la série phosphatée éocène et ont déterminé le retrait de la mer à phosphates. Ici aussi, l'Oligo-Miocène envahit, en contrebas des plateaux éocènes, un relief creusé par la phase d'érosion qui a suivi le retrait de la mer et par conséquent la phase orogénique qui l'a provoqué.

Cette similitude et le synchronisme des faits observables de part et d'autre de l'Anti-Atlas permettent, avec beaucoup de vraisemblance et malgré l'absence de fossiles dans les calcaires de la Hammada du Drâ, de mettre ceux-ci, provisoirement, en parallèle avec les couches à phosphate et de *tenir pour éocène l'âge de la pénéplaine qu'on retrouve à travers tout le Sud marocain.*

GÉOLOGIE DYNAMIQUE. — *Intervention des phénomènes thermiques dans quelques applications géologiques de la théorie de l'élasticité.* Note ([1]) de M. **Pierre Despujols**, présentée par M. Charles Jacob.

Une Note précédente ([2]) a étudié l'origine et l'extension des failles et des filons, sans que toutefois l'explication donnée de l'origine des filons ait tenu compte des réactions élastiques provoquées par la température du magma.

([3]) *Comptes rendus*, **212**, 1941, pp. 556 et 648.

([1]) Séance du 9 septembre 1941.

([2]) *Comptes rendus*, **213**, 1941, p. 441.

Quand les parois d'une cavité sont portées à une température qui dépasse de t degrés la température extérieure, les couches internes sont gênées dans leur dilatation par les couches externes moins chaudes, et il en résulte, sur un élément de surface normale à la paroi, une pression que nous avons calculée dans les cas de la galerie circulaire, de la sphère et du paraboloïde de révolution; on peut en retenir que, si l'épaisseur des terrains est assez grande par rapport aux rayons de courbure de la cavité, la pression est de l'ordre de $3\mu\,\delta t$ en régime permanent, μ étant le module de rigidité et δ le coefficient de dilatation linéaire de la roche. La pression est plus élevée quand le régime permanent n'est pas atteint.

Si l'on prend pour δ et pour μ les valeurs 8×10^{-6} et $2,3 \times 10^{-5}$, on voit qu'un écart de température de 100° produit une pression de 550^{kg} par centimètre carré.

Considérons une cavité sphérique remplie, à 5000^{m} de profondeur, d'un fluide à 500°, soit 350° de plus que le degré géothermique. La tension due à la pesanteur est de 800^{kg} pour une densité de 2,7 et la tension due à la pression du fluide, de 675^{kg}, si cette pression correspond au poids des terrains; la pression due à la température est de 2000^{kg} au moins. Dans le cas du paraboloïde les deux tensions seraient respectivement de 450 et 1800^{kg}. Ayant extrapolé largement, nous ne donnons ces chiffres que pour fixer les idées, et pour montrer que l'effet de la température peut l'emporter sur les effets combinés de la pesanteur et de la pression.

Pour saisir ce qui peut se passer dans cette hypothèse, il nous faut sortir du domaine de l'élasticité pure et tenir compte du *facteur géologique temps*, générateur des déformations permanentes.

La nature, qui nous présente d'innombrables exemples de couches déformées ou rompues, ou de couches broyées par le mouvement, n'en offre guère de couches désagrégées et pulvérisées par un excès statique de pression. On peut donc admettre, en première analyse, que l'aboutissement normal de la pression, ou de la compression, est la déformation permanente, tandis que celui de la tension, ou de la dilatation, est la rupture. La déformation permanente tend à réduire les pressions internes excessives, et elle y parvient quand ces pressions sont dues à une cause interne, telle que les effets des écarts de température; un état élastique nouveau se constitue, tel qu'en aucun point la pression ne dépasse une valeur limite, fonction des données du problème et du temps. Il en va autrement quand les pressions ont une cause externe, pesanteur, action d'un fluide sur les parois, parce qu'alors la cause subsiste malgré la déformation.

Or une cavité ne se forme pas d'un seul coup. Le creusement, l'échauffement des terrains progressent avec lenteur, et les déformations permanentes

ont tout le temps de se produire. Sur un élément de surface parallèle à la paroi, la pression subsiste nécessairement, mais sur un élément normal à la paroi elle s'atténue, le cas échéant, par l'effet des déformations. Quant à la tension, dès qu'elle est sensible, elle provoque la rupture.

Le cas d'une force tangentielle considérable ne se réalise probablement pas dans la pratique; à notre avis, il ne peut y avoir, parallèlement à la surface, que de faibles tensions ou de faibles compressions.

L'existence de forces tangentielles modérées entraîne une discontinuité entre l'état élastique des premières couches du toit et celui des premières couches magmatiques, lesquelles font prise dans un milieu soumis à la pression hydrostatique. Quand le refroidissement se produit ou que ces couches de première consolidation se déforment dans le sens d'une diminution des forces tangentielles, le toit suit d'abord, entre en tension et finit par se rompre. Les couches magmatiques, supportant alors le poids des terrains et la pression du fluide, se rompent à leur tour et les fluides internes sont injectés.

Tel nous paraît être le mécanisme de la naissance des filons dans le cas où l'effet de la température est prépondérant.

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Lumière diffusée en avant par une goutte de brouillard.* Note (¹) de M. **Jean Bricard**, présentée par M. Charles Maurain.

Nous nous sommes proposé de déterminer, au Sommet du Puy de Dôme, l'intensité lumineuse diffusée par une goutte de brouillard dans une direction faisant un angle compris entre 10° et 50° avec la direction de propagation du faisceau parallèle éclairant la goutte.

La méthode employée et déjà décrite (²) consiste à utiliser cinq tubes de 2^{cm} de diamètre environ et de longueur variable, noircis et diaphragmés intérieurement, placés dans le brouillard, dont les axes, situés dans un plan contenant l'axe du faisceau cylindrique de 25^{cm} de diamètre, font entre eux un angle de 10° et convergent en un point de cet axe. A l'extrémité de chaque tube opposée au faisceau se trouve une chambre photographique pouvant recevoir des clichés de $4,5 \times 6^{cm}$, qui sont exposés

(¹) Séance du 29 septembre 1941.
(²) *Ann. de Phys.*, 11ᵉ série, **14**, 1940, p. 187.

ensemble à la lumière diffusée par le brouillard; les mesures ont lieu la nuit.

Ce dispositif ne faisant intervenir qu'une faible épaisseur de brouillard, dont l'absorption est négligeable, l'éclairement E de chaque plaque photographique prend la forme

$$E = \frac{k\alpha^2 i}{\sin\theta};$$

α, angle que font entre eux les rayons lumineux extrêmes pouvant pénétrer dans chaque tube et vus du centre du cliché;
i, intensité lumineuse diffusée par une goutte dans une direction faisant angle θ avec celle du faisceau incident;
k, un coefficient indépendant de θ,

relation qui donne i en valeurs relatives en fonction de θ et de E, déterminé par la méthode photographique.

L'éclairement E diminue très rapidement lorsque l'angle θ augmente; afin d'utiliser le maximun de sensibilité de l'émulsion panchromatique employée, on a diaphragmé les tubes de la façon suivante :

θ..........	10°	20°	30°	40°	50°
α..........	3,3/500	3,7/250	5/250	5/250	7,3/250

(α désigne le rapport du diamètre du diaphragmé d'entrée à la longueur totale du tube, l'un et l'autre exprimés en millimètres).

Résultats. — Nous avons fait une dizaine de séries de clichés, correspondant à des nuages dont les gouttes avaient un rayon moyen compris entre 4^μ et 8^μ. Afin que ces résultats soient comparables entre eux, nous avons pris pour unité l'intensité lumineuse diffusée sous un angle de 10° avec la direction de propagation du faisceau éclairant; les chiffres ci-dessous représentent la moyenne des valeurs relatives correspondant à chaque direction :

θ................	10°	20°	30°	40°	50°
i................	1,00	0,50	0,33	0,20	0,16

Étant donné les conditions dans lesquelles on est obligé d'opérer, il est difficile d'apprécier l'erreur que l'on commet sur ces mesures; cependant, si l'on compare entre elles les valeurs relatives obtenues dans l'ensemble pour une direction déterminée, on constate qu'à 8 et 10 % près la répartition de la lumière diffusée est indépendante du rayon moyen des gouttelettes correspondantes.

Conclusion. — Ces résultats, joints à ceux que nous avons obtenus pour l'intensité diffusée latéralement ([2]), puis en arrière ([3]), déterminent la répartition de l'intensité lumineuse diffusée par de telles gouttes d'eau observées sous des angles compris entre 10° et 170° avec la direction de propagation du faisceau éclairant. Plusieurs auteurs se sont proposé de calculer cette répartition : on peut comparer entre eux les résultats qu'ils ont obtenus, en prenant pour commune valeur l'intensité diffusée dans la direction de propagation du faisceau, et rapprocher de cet ensemble les valeurs expérimentales que nous avons trouvées; après un premier examen, nous sommes conduit aux conclusions suivantes :

1° Si l'on fait coïncider la courbe expérimentale avec la courbe théorique de Wiener ([4]), obtenue en supposant que les gouttes se comportent comme des lentilles sphériques, et tenant compte de la lumière ayant subi trois réflexions successives à l'intérieur de celles-ci, on constate que le calcul de Wiener, valable en toute rigueur dans le cas de l'approximation de Gauss, représente les phénomènes de façon satisfaisante pour des valeurs de l'angle θ comprises entre 10° et 40°.

2° Dans les mêmes conditions, la représentation donnée par Skoulejkin ([5]) à partir des relations de Mie ([6]), et pour des valeurs du rayon R des gouttes et de la longueur d'onde λ telles que $2\pi R/\lambda = 3$, se rapproche de l'expérience pour des valeurs de l'angle θ comprises entre 20 et 110°. Il est à noter cependant que les calculs entrepris par Paranjepe, Naik et Vaidya ([7]) à partir des mêmes relations et pour des gouttes telles que $2\pi R/\lambda = 30$, c'est-à-dire de dimensions beaucoup plus voisines de celles qui correspondent à nos mesures, s'en éloignent bien davantage.

3° Pour des valeurs de θ supérieures à 110°, les valeurs expérimentales s'éloignent des deux représentations précédentes, et à partir de 140°, jusqu'à 170°, suivent la répartition donnée par l'approximation de Skoulejkin (*loc. cit.*, p. 319), appliquant les lois de la réflexion et de la réfraction à des sphères dont le rayon est très grand devant la longueur

---

([3]) *Comptes rendus*, **213**, 1941, p. 137.

([4]) *Abhandl. der Kaiserl. Leopold-Carol. Deutsch. Akad. der Naturforscher*, **73**, 1907, p. 28.

([5]) *Phil. Mag.*, 6e série, **48**, 1924, p. 313.

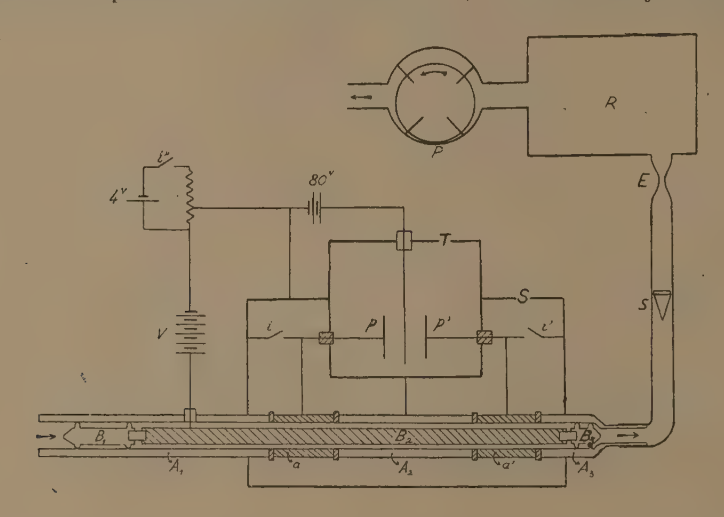
([6]) *Ann. der Phys.*, **25**, 1908, p. 377.

([7]) *Proc. Indian Acad. of Sc.*, série A, **9**, 1939, p. 333.

d'onde de la lumière, et complétée en tenant compte de la lumière réfléchie à l'intérieur des gouttes.

ÉLECTRICITÉ ATMOSPHÉRIQUE. — *Étude du spectre de mobilité des gros ions atmosphériques.* Note [1] de M. **Paul Queney**, présentée par M. Charles Maurain.

Le principe de l'appareil de mesure a déjà été décrit ailleurs [2]; la figure représente sa réalisation actuelle obtenue à la suite d'une récente mise au point. Il se compose de deux tubes de laiton coaxiaux A_1A_3 et B_1B_3, laissant entre eux un espace annulaire à travers lequel l'air à analyser est aspiré avec un débit constant D, mesuré au moyen du spiro-



mètre s; l'aspiration est obtenue par la pompe à palettes P suivie du réservoir régulateur R (200 litres) et de l'étranglement réglable E qui détermine dans R une dépression de 6 à 8^{cm} de mercure. Le débit reste constant à $1/100^e$ près; il ne doit pas dépasser la valeur critique $D_c \# 1600\,\nu d$ (ν, viscosité cinématique de l'air; d, diamètre moyen de

(1) Séance du 29 septembre 1941.

(2) *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1523, dernier paragraphe; *Revue Scientifique*, 77, 1939, p. 621; *Congrès de Washington*, 1939, document 78.

l'espace annulaire) à partir de laquelle l'écoulement risque de devenir turbulent. Les deux segments a et a' du tube extérieur, identiques, sont isolés des autres par des colliers d'ambroïne (tout autre isolant essayé s'est montré inutilisable) et reliés respectivement aux deux plateaux p et p' d'un électromètre unifilaire de Wulf, les deux systèmes ainsi formés pouvant être mis au sol par la manœuvre des contacts i et i'; le segment principal B_2 du tube intérieur est porté au potentiel V, pouvant atteindre 600 volts, par des batteries d'accumulateurs; ce potentiel peut être modifié d'une petite quantité ΔV par la manœuvre du contact i''; enfin les autres segments B_1, A_1, A_2, A_3, B_3, ainsi que la cage T et le blindage S, sont reliés au sol.

On règle la position des plateaux de l'électromètre de façon à ce que le fil ne dévie pas lorsqu'on ferme i'', les contacts i et i' étant ouverts, ce qui a pour effet d'induire des charges égales à $c\Delta V$ sur a et a' (c, coefficient d'influence de B_2 sur a ou a'); l'appareil est alors équilibré vis-à-vis des fluctuations de V et de l'ionisation permanente, et pour les faibles valeurs la déviation x de l'électromètre est proportionnelle à la différence q entre les charges reçues par a et a' respectivement : $x = \alpha q$. Si, d'autre part, on ferme i'', un seul des contacts i ou i' étant ouvert, on obtient une déviation qui permet de déterminer la sensibilité α.

Au début d'une mesure les systèmes ap et $a'p'$ sont mis au sol, puis isolés, et l'on mesure la déviation x lorsqu'un volume d'air déterminé U est passé dans l'appareil; cette déviation correspond à la décharge des ions du signe de V qui ont atteint a et a' en quantités inégales sous l'effet du champ électrique de l'espace annulaire, et dont les mobilités sont comprises entre les deux limites extrêmes

$$\mu = \frac{D}{4\pi CV}, \qquad \mu' = \frac{D}{4\pi C'V},$$

C et C' désignant les coefficients d'influence de B_2 sur les ensembles $B_1 + A_1$ et $B_1 + A_1 + a + A_2 + a'$ respectivement (on peut d'ailleurs négliger B_1 dans ces ensembles); le rapport constant $\rho = C'/C$ de ces deux mobilités détermine la largeur de la bande spectrale ainsi explorée, et l'on voit que, pour explorer le spectre entier, il suffit de donner au rapport D/V les valeurs successives d'une progression géométrique de raison ρ. La mesure de x permet une détermination approximative de la répartition spectrale, d'autant plus exacte que ρ est plus voisin de l'unité (on est limité dans ce sens par la sensibilité de l'électromètre); si l'on admet que la densité spectrale des ions est uniforme dans toute la bande (μ, μ'), on

trouve en effet, pour le nombre N d'ions par unité de volume qui sont contenus dans cette bande,

$$N = \frac{\lambda}{\alpha U e} x, \qquad \lambda = \frac{2(C+c)(C'-c)(C'-C)}{c(C'-C-c)(C'+C)},$$

e étant la charge d'un ion.

Données numériques relatives à l'appareil. — Espace annulaire, diamètre moyen d $1^{cm},5$; épaisseur $0^{cm},2$. Longueurs des segments (cm), A_1 27,7 ; a 12,9 ; A_2 12,1 ; B_2 59,2. Capacités, C' 100^{cm} ; c 24^{cm} ; ρ 3 ; λ 4,26. Débit critique, D_c 20 litres/min.

Résultats de mesures. — Près de Clermont-Ferrand, le 5 septembre 1941, de 7^h20^m à 7^h37^m (série A), de 9^h10^m à 9^h22^m (série B) et de 10^h à 10^h14^m (série C) :

U 20 litres ; $1/\alpha$ $1,7.10^{-3}$ u. e. s. par division ; $\lambda/\alpha U e$ $7,6.10^2$ cm^{-3} ;

V	13	40	120	360	360	volts
D	18	18	18	18	6	litres/min
$1/\mu$	19	56	167	502	1507	sec volts/cm²
$1/\mu'$	56	167	502	1507	4522	sec volts/cm²
$N.10^{-2}$ A	2	2	8	23	27	cm^{-3}
$N.10^{-2}$ B	2	5	15	11	9	cm^{-3}
$N.10^{-2}$ C	1	2	5	8	5	cm^{-3}

La disparition progressive des gros ions, ce jour-là, semble liée au renforcement du vent dans la matinée.

PALÉOBOTANIQUE. — *Remarques sur l'organisation générale des Clepsydropsis.* Note [1] de M. **Paul Bertrand**, présentée par M. Louis Blaringhem.

L'organisation générale des *Clepsydropsis* (Filicales primitives) est très semblable à celle du *Thamnopteris* (Osmondacée permienne). Elle en diffère essentiellement parce que chez les *Clepsydropsis* il s'intercale des *phyllophores* entre le stipe et les pétioles.

La description du *Cl. kirgisica* Stenzel est due à B. Sahni (*Phil. Trans. R. Soc. London*, B, 218, 1930, p. 447). J'ai moi-même figuré la structure des phyllophores de *Cl. excelsa* P. B. et de *Cl. exigua* P. B. et celle des pétioles de *Cl. excelsa* (1912, 1935).

La stèle caulinaire (*fig.* 1 et 2) est constituée par une épaisse couronne

(1) Séance du 6 octobre 1941.

de trachéides scalariformes, à différenciation centrifuge. Cette couronne est lobée à la périphérie en raison du départ des masses sortantes (*traces*

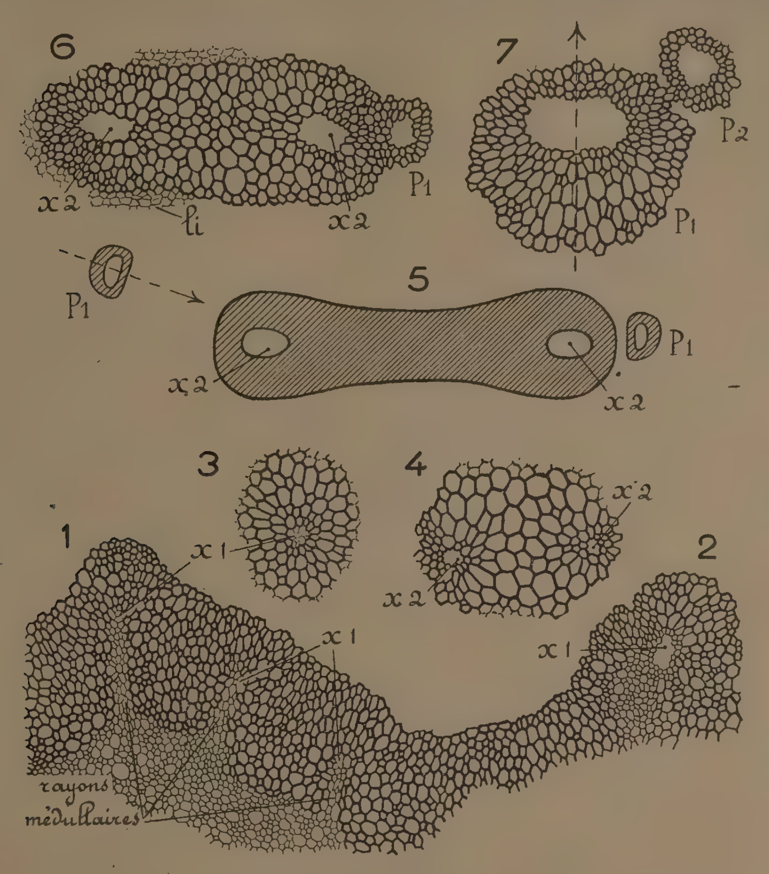


Fig. 1 à 5. — *Clepsydropsis kirgisiça*, dessiné d'après les planches originales de B. Sahni. 1 à 5, traces raméales coupées à des niveaux de plus en plus élevés. x_1, x_1, pôles sortants; x_2, x_2, faisceaux tubulaires du phyllophore; P_1, P_1, faisceaux tubulaires destinés aux pétioles.

Fig. 6. — Phyllophore de *Clepsydropsis exigua*. *li*, liber.

Fig. 7. — Pétiole de *Cl*, *excelsa*. P_1, faisceau pétiolaire tubulaire; P_2, tube destiné à un pétiole secondaire.

raméales). A chaque trace correspond un rayon médullaire étroit dont le fond est occupé par les éléments de protoxylème destinés à la sortie. L'origine profonde des pôles sortants x_1, x_1 est aussi évidente que chez

Asterochlæna laxa (P. Bertrand, 1912), qui est extrêmement voisin de *Cl. kirgisica*.

L'anatomie comparée des stipes de Clepsydracées a montré que leur stèle caulinaire est issue directement d'une protostèle à bois centrifuge, qui s'est dilatée et lobée chez *Clepsydropsis*, plissée en long chez *Ankyropteris*, *Austroclepsys* et *Asterochlæna* (B. Sahni, 1930, p. 463), tandis que les éléments centraux demeuraient parenchymateux.

La masse ligneuse destinée au phyllophore est pourvue d'un pôle central $x1$, qui se divise en deux (états 1 à 4). Ceux-ci s'écartent l'un de l'autre et prennent l'aspect tubulaire, d'où la forme en clepsydre ou bitubulaire (*fig.* 5).

Chaque pétiole reçoit du phyllophore un faisceau tubulaire P1, à bois centrifuge, qui adopte bientôt la structure dorsiventrale et la symétrie bilatérale (*fig.* 5, 6 et 7), évolution pareille à celle des traces foliaires de *Thamnopteris*.

Au total *trois organes différents*, *trois évolutions différentes*. Pourtant c'est le stipe qui engendre le phyllophore, et c'est le phyllophore qui engendre le pétiole. Mais, chaque fois que la plante se ramifie et produit un nouvel organe, elle recommence son ontogénie en partant toujours de la protostèle à pôle central ou du faisceau tubulaire à bois centrifuge avec liber concentrique au bois (²). Même fait chez *Tetrastichia* (*Comptes rendus*, 213, 1941, p. 143).

Remarques. — 1° C'est la structure du phyllophore des *Clepsydropsis* (*fig.* 5 et 6) que M. E. Boureau (*Thèse*, 1938) a découverte dans l'axe hypocotylé des Cupressacées. Pour l'expliquer il a recours à des hypothèses auxiliaires : structure *pseudo-alterne*, structure *pseudo-excentrique*, *liber superposé indirect*; elles s'évanouissent devant l'évidence des faits apportés par les plantes fossiles : dans les tiges et dans les pétioles des Fougères et des Phanérogames le liber a toujours été concentrique et superposé au bois.

2° Je dois faire observer que certains exemplaires du *Tetrastichia bupatides* sont pourvus d'un bois secondaire très épais, sans que cela modifie en rien la structure de leurs bois primaire (Gordon, 1938, pl. VI, *fig.* 42 et 43). La distinction que M. Boureau (³) veut établir entre les faisceaux mésarches du *Tetrastichia* et ceux des trois autres Ptéridospermes (*Calamopitys*,

---

(²) Cette règle s'applique à toutes les Ptéridospermes et à toutes les Fougères anciennes ou primitives.

(³) *Comptes rendus*, 213, 1941, p. 294-296.

Lyginopteris et *Heterangium*) n'est pas démontrée. Tous ces faisceaux mésarches sont en réalité des faisceaux primitifs à structure centrique, qui ont pris l'aspect excentrique par hypertrophie de la partie centripète de leur bois primaire.

AGRONOMIE. — *Sur un procédé général de dissolution des ciments pectiques intercellulaires et son application au dégommage des fibres textiles.* Note de M. **Charles Primot**, présentée par M. Auguste Chevalier.

Nous avons mis au point un procédé général de dissolution des éléments pectiques qui unissent entre elles les cellules des Végétaux verts : notre point de départ est le fait que le calcium paraît jouer un rôle important dans la constitution de ces ciments : ceux-ci seraient en effet constitués d'un composé pectique, associé, sous une forme encore mal déterminée, avec du calcium (à l'état de pectate de calcium, d'après la plupart des auteurs); nous avons donc pensé que la désintégration du ciment pourrait être obtenue en privant ce dernier du calcium qu'il retient naturellement.

Pour obtenir ce résultat, il nous a paru que le procédé le plus direct serait de traiter les tissus par une solution d'un sel soluble dont l'anion forme, à chaud et à froid, ou même à chaud seulement, avec le cation Ca^{++} une combinaison extrêmement peu soluble et dont le ou les cations forment, au contraire, avec l'élément organique du ciment, une combinaison soluble; on doit ainsi obtenir, à coup sûr, grâce à une double décomposition, l'élimination totale ou presque totale du calcium des membranes. Les sels susceptibles de produire cet effet sont les fluorure, arséniate, citrate et oxalate de cations monovalents (K^+, Na^+, $(NH^4)^+$ etc.); on peut prévoir, en outre, que les phosphates des mêmes cations permettent, mais à un moindre degré [en raison des caractères particuliers des phosphates alcalins ([1])], d'obtenir un résultat analogue; enfin l'ion $(CO^3)^{--}$, étant extrêmement instable, ne paraît pas, *a priori*, convenir pour de telles expériences, malgré la relative insolubilité du carbonate de calcium.

Nous avons soumis ces prévisions au contrôle de l'expérience. Nous avons choisi, dans ce but, un matériel particulièrement commode, se prêtant à des essais précis et présentant, d'autre part, un intérêt spécial du point de vue des applications : les fibres cellulosiques du Lin, de la Ramie et de l'Ortie dioïque. Les tiges sèches ou fraîches de ces plantes, ou

---

([1]) Les phosphates alcalins sont hydrolysés dans une proportion plus grande que les arséniates.

les filasses (Ramie) résultant d'une décortication manuelle ou mécanique ont été traitées par des solutions des sels précédemment énumérés, et contenant, dans de l'eau distillée ou de l'eau de pluie, de 0,5 à 2 % du produit. Les résultats obtenus confirment intégralement les prévisions; la réaction est particulièrement rapide à l'ébullition : en moins de 15 minutes, à cette température, les fibres de la tige herbacée du Lin sont entièrement séparées des autres tissus de la tige, dont tous les parenchymes sont désagrégés; en moins de 90 minutes, les fibres de la tige entière de Ramie, protégées par un liège épais, sont aussi complètement dégagées; pour obtenir le même résultat à partir de la filasse de Ramie, dans laquelle les fibres ne sont pas protégées, un traitement de 5 minutes est suffisant. Les meilleurs résultats sont obtenus au moyen des citrates, des fluorures et des oxalates; les arséniates sont très efficaces mais agissent plus lentement; le traitement par les phosphates est beaucoup moins aisé et conduit à des résultats moins complets; les carbonates sont inefficaces. Les fibres peuvent être ainsi entièrement séparées et se présentent, après lavage et teillage, sous l'aspect d'écheveaux très souples, particulièrement brillants après les traitements citratés. Nous avons vérifié que le pH des solutions actives est voisin de la neutralité; par conséquent, la membrane cellulosique ne peut être, en aucune manière, altérée par ces traitements : ceux-ci agissent *avec spécificité*, sur le ciment pectique,

Nos recherches nous paraissent offrir un double intérêt. *D'une part*, d'un point de vue physiologique général, elles soulignent le grand rôle du calcium en tant qu'agent *insolubilisant* : dans le ciment intercellulaire, le calcium joue un rôle insolubilisant *spécifique*, en association intime ou en combinaison avec le substratum pectique ([2]); on comprend ainsi la néces-

---

([2]) Le fait que sont réellement efficaces les sels choisis théoriquement dans l'hypothèse d'un mécanisme de double décomposition est un argument à l'appui de la conception d'après laquelle les ciments pectiques des plantes vertes sont des pectates de calcium. Le calcium déplaçable par un sel alcalin ou alcalinoterreux à radical acide quelconque (Devaux, *Comptes rendus*, **162**, 1916, p. 561 et *Proc. Verb. Soc. Sc. Ph. et Nat. de Bordeaux*, 27 janvier 1916) n'a rien de commun avec le calcium spécifiquement enlevé par notre technique et dont le départ provoque la séparation des cellules. Mangin (*Journ. de Bot.*, 7, 1893, p. 338) avait préconisé les « sels ammoniacaux à acides organiques (oxalate, citrate etc.) » comme dissolvants de l'acide pectique; cette seule citation, et aussi le fait que l'auteur propose également, comme dissolvants possibles, les alcalis, les sels alcalins, les savons etc., montre que la possibilité de dissoudre les ciments pectiques par double décomposition n'avait même pas été aperçue par ce savant.

sité du calcium pour les Végétaux verts ([3]), à paroi celluloso-pectique, alors que cet élément parait inutile aux Champignons, dont les parois présentent une autre constitution. On remarquera, de plus, que les sels permettant la dissociation des cellules végétales (citrates, oxalates, fluorures) sont ceux qui empêchent la coagulation du sang, par un mécanisme évidemment analogue; on sait aussi que l'on obtient la dissociation des blastomères dans les jeunes embryons d'animaux marins au moyen du traitement par de l'eau de mer privée de calcium (méthode de Herbst). *D'autre part*, d'un point de vue pratique, nos recherches font connaître un procédé simple, général et peu coûteux, de dégommage des fibres textiles.

CHIMIE AGRICOLE. — *Méthode simplifiée de détermination de la capacité d'échange des sols.* Note de M. **Geza Austerweil**, présentée par M. Maurice Javillier.

On considère la quantité d'ions échangeables d'un sol comme l'une de ses caractéristiques importantes. Il faut toutefois remarquer que la teneur d'un sol en ions déplaçables n'est pas, en soi, une caractéristique suffisante; il est nécessaire d'y ajouter un chiffre qui indique la *facilité* du déplacement de ces ions échangeables, c'est-à-dire de leur mobilité. En effet, on ne peut pas ne pas tenir compte du fait qu'un certain sol, en contact par exemple avec des ions K d'un engrais potassique, échange, équiv.-gr. pour équiv. gr., 0,4 équiv.-gr. de sa teneur en ions mobiles contre les ions K, alors que tel autre sol, ayant le même nombre d'ions échangeables, échange 0,6 équiv.-gr. Cette *mobilité* d'ions déplaçables d'un échangeur est caractérisée par le *coefficient d'échange* ([1]).

Pour définir la nouvelle méthode de détermination de ces deux constantes : teneur en ions mobiles et coefficient d'échange, nous rappellerons

---

([3]) Pringsheim (*Planta*, 2, 1926, p. 555), reprenant au moyen de méthodes plus précises, des recherches antérieures de Loew, a étudié les besoins en calcium de quelques Algues vertes (par exemple en essayant de les cultiver dans des solutions privées de calcium, par addition d'oxalate ou de fluorure de sodium). Nous remarquerons que les Algues indiquées par Pringsheim comme pouvant vivre sans calcium sont *toutes* unicellulaires ou à thalle dissociable par simple agitation (*Chlorella*, *Stichococcus*, *Hormidium* etc.).

([1]) *Comptes rendus*, **193**, 1931, p. 1013.

que l'échange d'ions est assimilable à un phénomène d'extraction, phénomène qui se résume dans son expression, par l'équation d'extraction suivante : si E est la fraction proche de l'unité d'un équiv.-gr. d'un ion mobile déplacé par n équiv.-gr. d'un autre ion en solution (avec échange), la relation entre le coefficient d'échange a et la quantité de l'ion extrait est

$$(1-E)=(1-a)^n$$

et, si l'extraction est répétée successivement avec x équiv.-gr. d'ions, on aura

$$x(1-E)=(1-a)^{n+x-1}$$

et, si ces x ions successifs n'agissent pas sur *un*, mais sur y équiv.-gr. d'ions mobiles de l'échangeur, on aura

$$x(1-E)=(1-a)^{\frac{n+x-1}{n+y}},$$

équation qui détermine la fonction entre l'échangeur, c'est-à-dire le sol, et l'échangé, c'est-à-dire la solution, en ce qui concerne leurs ions respectifs ayant réagi, et qui a la forme simplifiée

$$x=f(y)=(1-a)^{\frac{x'}{y'}}.$$

Ce n'est que l'équation d'une *percolation*, représentant la variation de la teneur de l'ion échangé d'une solution percolant à travers une colonne contenant des ions échangeables. Elle est représentée par une courbe exponentielle avec tangente d'inversion, dont la partie concave par rapport aux axes de coordonnés représente la part de l'extraction, où prévaut le pouvoir extractif du percolé, et la partie convexe, à partir du point d'inversion, celle où prévaut le pouvoir extractif du percolant.

Il a déjà été démontré ([2]) expérimentalement que la courbe indiquant la variation de la teneur en ions échangeables du percolé, est la *dérivée* de la courbe de la même variation dans le percolant, c'est-à-dire $x=f(y)$ pour le percolant, $X=F(y)$ pour le percolé ; d'où $dx=F(y)\,dy$. On en déduit $dx/x=F(y)\,dy/f(y)$, ce qui donne $d\ln x=F(y)\,dy/f(y)$ et, ceci intégré, $\ln x+k=\ln f(y)=x'/y'[\ln(1-a)]$, d'où $x=K(1-a)^{x'/y'}$, ce qui représente une série géométrique dont x est la somme. Pour un nombre infini de membres, cette somme est

$$x=S=\frac{A}{1-Q},$$

([2]) *Bull. Soc. Chim. de Fr.*, 6, 1939, p. 58, fig. 3.

ce qui veut dire que l'on peut exprimer la teneur du percolant en ions déplaçables sous forme d'une somme des membres d'une série géométrique que forme la valeur décroissante de son ion échangeant dans le percolé. Il suffit de connaître deux données de cette série pour en calculer la raison Q, et, avec la raison, la somme de la série, si l'on en connaît le premier élément, A.

On a trouvé que, si l'on procède par simple percolation, pour déterminer les ions déplaçables d'un sol, il y a des causes d'erreur dues à la contexture physique du sol, qui peut se déliter, ou se gonfler d'une façon irrégulière. On a donc adopté la méthode de Gedroiz d'extractions successives, en décantant totalement ou partiellement le liquide extracteur constitué par un sel ionisé. Ceci correspond à une percolation dans laquelle un tampon de sol, le percolant, traverse une colonne de liquide, le percolé, et ceci par tranches que l'on prélève totalement ou partiellement pour analyse. Puisque, d'après ce qui précède, le dosage des ions dans le percolé permet de calculer rapidement la teneur ionique du percolant, nous pourrons, par dosage de l'ion échangeable dans deux extraits successifs, déterminer la teneur totale en ions échangeables d'un sol; c'est la somme d'une série géométrique dont le premier membre est le montant du premier dosage, et le quotient entre le deuxième et le premier dosage, la raison; pour plus de sécurité, on peut faire trois déterminations et prendre pour la raison Q de ladite série, la moyenne qui résulte des deux quotients.

Ainsi on a pu trouver, en recalculant sous forme d'équiv.-gr., les résultats publiés par MM. Jonescu et Stancovici (3) pour un échantillon de sol qu'ils ont soumis à 72 extractions successives en le secouant avec des solutions de $ClNH^4/10$, et en prenant les trois premiers dosages de ces auteurs, auxquels on a appliqué la méthode de calcul ci-dessus, une teneur totale de ce sol en ions mobiles exprimés en CaO, de $689^{mg}/100^g$, tandis que les 72 dosages indiquaient 642^{mg} (différence due au calcul d'un nombre infini de membres de la série au lieu de 72 membres dosés).

En prenant une glauconie de Montierramé, chaulée, d'une teneur de $2^g,14$ Ca/kg en ions échangeables, et faisant l'extraction de 20^g de cet échangeur avec 40^{cm^3} de $ClK/10$ pour déplacer le Ca, et répétant cette extraction trois fois en essorant entre chaque opération l'échantillon, on a trouvé 1° $0^g,0272$ Ca $=1,36$ milliéquiv.; 2° $0^g,0099$ Ca $=0,496$ milli-

(3) *Ibid.*, p. 156 et suiv.

équiv., et 3° $0^g,0036$ Ca = 0,18 milliéquiv. d'ions déplaçables, ce qui correspond, en appliquant à ces chiffres la méthode de calcul ci-dessus, à 2^g17 Ca/kg contre $2^g,14$/kg trouvés par percolation directe.

Pour la détermination du coefficient d'échange, on applique la formule ordinaire de répartition, qui est, par définition, si a est le coefficient d'échange,

$$X/Y = \frac{X/A}{Y/B}[(1-a)/a],$$

où A et B sont les quantités d'ions mises en œuvre, en équiv.-gr., et X et Y les quantités de ces ions trouvées dans le liquide à l'équilibre, après réaction. Pour la glauconie sus-indiquée, on avait trouvé préalablement par la méthode directe $a = 0,56$. Puisque la somme de la série sus-visée donne la somme des ions du percolant mis en œuvre, c'est-à-dire B, et qu'on a mis en œuvre 4 milliéquiv.-gr. de solution (40^{cm^3} de ClK/10) = A, on peut se servir, pour X et Y, des données du premier dosage, qui donne directement Y et d'où X = 4 — Y en milliéquiv. On obtient ainsi pour le coefficient d'échange 0,556, ce qui est une bonne confirmation de l'exactitude de la méthode.

La séance est levée à 15^h55^m.

A. Lx.